

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月8日 (08.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/83874 A1

(51) 国際特許分類⁷: D06M 11/83, 11/49, B60C 9/00, 15/06

小川東町3-2-6 Tokyo (JP). 吉川雅人 (YOSHIKAWA, Masato) [JP/JP]; 〒187-0022 東京都小平市上水本町3-16-15-102 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03726

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2001年4月27日 (27.04.2001)

(81) 指定国(国内): JP, US.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(30) 優先権データ:
特願2000-131569 2000年4月28日 (28.04.2000) JP

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中村真明 (NAKAMURA, Masaaki) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市

(54) Title: RUBBER-REINFORCING FIBER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND RUBBER PRODUCT AND PNEUMATIC TIRE EACH MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: ゴム補強用繊維、その製造方法及びそれを用いたゴム物品並びに空気入りタイヤ

(57) Abstract: A rubber-reinforcing fiber which has a coating layer having a thickness of 10 Å to 40 ?m. The coating layer is formed by a dry deposition method and comprises at least one metal and/or metal compound selected from the group consisting of cobalt, zinc, copper, titanium, silver, nickel, and compounds of these metals. Due to the coating layer, the rubber-reinforcing fiber is tenaciously bonded to a rubber ingredient to thereby improve the fatigue resistance and durability of a rubber product, especially a pneumatic tire.

(57) 要約:

本発明のゴム補強用繊維は厚さ10 Å～40 μmのコーティング層を有する。

前記コーティング層は、乾式めつき法により形成され、コバルト、亜鉛、銅、チタン、銀、ニッケル、及び前記金属の化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属及び/又は金属化合物を含有する。このコーティング層により、本発明のゴム補強用繊維はゴム成分と強固に接着し、ゴム製品、特に空気入りタイヤの耐疲労性及び耐久性を著しく改善する。

WO 01/83874 A1

明細書

ゴム補強用繊維、その製造方法及びそれを用いた
ゴム物品並びに空気入りタイヤ

5

技術分野

本発明は、金属又は金属化合物を含有する層をコーティング処理し、ゴム中ににおける耐疲労性に優れたゴム補強用繊維及びその製造方法、さらにそれにより補強されたゴム物品及び空気入りタイヤに関する。

10

背景技術

従来より空気入りタイヤ、ベルトコンベアなど、補強材料とゴムとの複合材料は広く使用されているが、この場合、補強材料とゴムとは強固に接着していることが必要である。

15 本出願人は、このような点から、特開昭62-87310号公報においてドライプレーティング法により亜鉛、銅を主成分とする金属薄膜を基材に形成することで未加硫ゴム加硫時に基材／ゴムが強固に接合する複合体を製造する方法を提案した。特開昭62-87311号、同62-189117号公報において、ドライプレーティング法によりコバルト又はコバルト合金を基材上に成膜することで未加硫ゴム加硫時に基材／ゴムが強固に接合する複合体を製造する方法を提案した。

また、特開昭63-303057号公報では基材／ゴム複合体製造後の耐久性（耐湿熱劣化性）を向上させる目的でコバルト成膜後の熱処理によりコバルトの酸化を行っている。特開平3-220241号公報では基材／ゴム複合体の製造後25の耐久性（耐湿熱劣化性）を向上させる目的でコバルト及びコバルト合金成膜時に金属コバルトの一部分を酸化させることによりゴムとの反応性をコントロールし耐熱接着性を向上させている。さらに本出願人は、特開平8-296032号公報において、基材表面に酸化コバルト薄膜を形成したのち、該薄膜上にゴム組成物を形成し、次いでこのゴム組成物を加硫してゴム系複合材を製造する方法30を提案した。この方法において、上記酸化コバルト薄膜は、コバルトをターゲッ

トとし、酸素を有するガスを含有する不活性ガスの存在下においてターゲットにDC電源を用いてパワーを投入した際、ターゲット及び基材間の電圧が急激に上昇する変移点以上のパワーでスパッタリングすることにより形成されている。

また、スパッタリング処理する材料の形態が線材、管材又はリボン材である被5 处理材の表面処理方法が提案されている。例えば、特開昭63-303065号公報では、ゴム補強用纖維として求められる纖維形態、纖維材質およびコーティング層の材質などは規定されていないが、線材、棒材又は管材をスパッタリング方法で表面処理する方法を提案しており、また複数本の線材、棒材又は管材の離間距離を該線材、棒材又は管材の直径をdとした場合に $(\sqrt{2}-1)d$ 以上とすることで10 表面処理する方法で（線材、棒材、管材）外周面への付着が均等化し、均一なメッキ膜が形成されることを提案している。更に特許2512913号公報においては、有機纖維または、非金属無機化合物からなる所謂無機纖維でなく、スチールあるいは鉄を主成分としたアモルファススチールコードを使用した金属纖維のコバルト含有金属膜を、同軸マグネットロンを用いたスパッタリング方法で表面15 処理する方法を提案している。また、同号公報は有機および無機材質の線材、棒材又は管材への適用を提案している。具体的にゴム補強用纖維としての纖維材質や構造などは規定していないが、有機纖維材料としては纖維、ストランド、リボン又はパイプを、無機纖維材料としては石英、ガラス又はセラミックから形成された線材、棒材又は管材が記載されている。しかしながら、本発明の比較例で示20 すように、有機纖維に撚コードを用いたときには接着力が十分に得られない。即ち、ゴム物品補強用の有機あるいは無機纖維の接着力は纖維構造に依存するが、充分な接着力を発揮するための好適な纖維構造については検討されていない。また、本発明の実施例で開示されるゴム物品補強用纖維として好適な各種纖維材質や各種纖維物性についても検討されていない。

25 このような乾式めつき法による接着方法は、分子構造的に緻密でかつ官能基が少なく、従来の接着剤組成物では接着が困難な基材、例えばポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、ポリアリレート、ポリベンズアゾールなどに、金属又は金属化合物の薄膜を形成させる方法として高い接着効果が得られている。また、コスト性については、金属又は金属化合物を含有するコーティング厚が比30 較的薄く、数百Åも可能であるのに対し、従来の接着剤組成物では比較的厚く、

例えば数 μ mの厚さで付着させている。従って従来の接着剤組成物による方法に比べて材料のコストが低くなる。更に環境性については、溶剤を用いないため、溶剤の乾燥とともに発生する発煙、臭気や環境衛生上の問題が少ない。以上のことより、ゴム複合体への乾式めっき法の適用は多くの利点を有するといえる。

しかし、本発明者らは、空気入りタイヤやコンベアベルトなどの高歪下で使用されるゴム物品において広く使用されるマルチフィラメントコード（撚りコード）に、上記の乾式めっき法を適用したところ、確かにコーティング後のコードの取り扱い作業性は良くなるものの、コードとゴムの接着力が低く、十分な接着性が得られないことを知見した。この理由を検討したところ、フィラメントが多数束ねられた形態である撚りコードの場合には、フィラメント束内側へのコーティングが薄くなり、コーティング層の薄さが10 Å以下になると接着力がほとんど得られず、タイヤ走行などの歪入力で剥離が生じ、このために、単に撚りコード（マルチフィラメントコード）を乾式めっきする方法では、接着させることが難しいことが分かった。なお、隣り合うフィラメントがその並行方向で集束した纖維構造である纖維集合体はゴム補強用纖維として一般に接着力が低下するが、特許2512913号公報の実施例に記載されているスチールコードあるいはアモルファススチールコード金属纖維材料の接着剥離試験の結果は100%ゴム破壊であった。しかし、本発明者による検討継続の結果、本発明の実施例に示すように、有機纖維材料の撚コードの場合はゴム付着が乏しい。この理由は、タイヤ走行などの歪入力や接着試験での剥離では、有機纖維材料がスチールコード纖維材料よりも屈曲しやすいため、屈曲によりフィラメント間が開きやすく、その結果、コーティングが薄いフィラメント束内側の接着が剥離して、接着力が低下するなどの為である。

ところで、一般にマルチフィラメントコードが、タイヤなどの高歪下で使用されるゴム物品で汎用される理由としては、撚り構造をもつたためコードの疲労耐久性が高いことが挙げられる。すなわち、マルチフィラメントコードの纖維形態はフィラメントが多数束ねられ、さらに下撚、上撚からなる撚り構造を持っている。この撚り構造により、例えば、タイヤ使用時に圧縮歪などの応力が作用しても、撚り角度を持つ1本ごとの極細フィラメントが湾曲変形するので、圧縮歪入力を緩和、吸収する方向に動く結果、耐疲労性に優れた性能を発揮すると広く考えら

れている。

一方、このように耐疲労性に優れた撚りコードが高歪下で使用されるゴム物品で使用されてきている中で、コストやタイヤ物性の観点から、タイヤのカーカス材などのゴム補強用纖維にモノフィラメントコードを適用しようとする試みもな
5 されてきている。モノフィラメントコードのコストが優れる理由としては、加撚工程を省略することにより加工のコストが削減できるためである。また、同じ纖維材質、総纖維纖度（総デシテックス数）であれば、構造的にモノフィラメントコードは撚りコードに比べて、高弾性で、低収縮率であるため、例えば、ゴム補強体としての弾性率が高くなると、タイヤのゴム補強材の量を減らして軽量化で
10 きることなどが考えられる。

このような状況のもと、空気入りタイヤでの、具体的なモノフィラメントコードの検討としては、例えば、1970年代の特開昭52-110918号公報にナイロンのモノフィラメントコードの製造方法が開示され、米国特許第4, 36
15 0, 050号公報にポリエステルの太デシテックスモノフィラメントコードをタイヤに適用することが提案されている。

しかしながら、上述のとおり、撚りコードと比較して外力に対する耐疲労性が十分でない不具合があり、モノフィラメントを適用したタイヤでは、耐久性が低く実用上の問題を生ずることがある。特に、疲労性の低いモノフィラメントコードをカーカス材に適用したタイヤは、耐久走行の試験で、ビード部周辺でビード
20 にそって折り返されたカーカス材箇所に、走行による圧縮応力が入力されてコード破断がある。このコードが破断した箇所を観察すると、圧縮応力によりフィラメント内部での界面破壊（一般にフィブリル化破壊と言われる）している破断形態であることから、圧縮応力下でのモノフィラメントコード材質の耐疲労性の確保は、モノフィラメントコードをタイヤに適用する上で、一つの主要な
25 技術であると言える。

従来、モノフィラメントコードの耐疲労性を改善するため、特開昭52-11
0918号公報に、スチーム加熱法により材料を改質したモノフィラメントコードの製造方法が開示されている。このモノフィラメントコードは、特開平2-9
30 9610号公報及び特開平2-127507号公報の開示等で、各種タイヤへの適用が試みられている。

しかしながら、これらスチーム加熱法によるモノフィラメントコードは、タイヤとして実用化に至っていない。また例えば、特開平3-185111号公報には低カルボキシル基ポリエステル繊維材を適用したモノフィラメントコードをタイヤカーカスに用いる旨が開示されているが、タイヤ内における物理的疲労に対する耐疲労性については不十分であり、走行途中のコード部分に故障が発生するおそれがあり実用上問題となる。

また本出願人においても、ポリエステルモノフィラメントを中心に、タイヤに適用する検討を行ってきてている。例えば特開平9-67732号公報では、接着剤処理された後のポリエステルモノフィラメント繊維材料の諸物性、具体的には、固有粘度 (IV)、複屈折 (Δn)、結晶配向度、非晶配向度、密度、纖度、強度、および初期弾性率を特定の特性になるよう製造することで、ビード部周辺の耐久性と操縦安定性に優れた空気入りタイヤを提供することを提案している。なお同号公報で用いた接着剤組成物は、従来のレゾルシンとホルムアルデヒドとラテックスを含んでなる接着剤 (RFL) である。このように本出願人らの発明等などにより、モノフィラメントコード材質の疲労性は大幅に改善されてきており、繊維材質においては、タイヤ使用時の安全を高く確保しながら実用化できる可能性がある。

しかしながら、これらモノフィラメントコードの接着は、従来の接着剤組成物では、撚りコードの場合より低下する不具合がある。この理由は、モノフィラメントコードは、RFL液などのゴムー繊維用接着剤組成物に浸漬したとき、撚りコードのように、接着剤組成物がフィラメント間に浸透しないので機械的投錨が得られないためである。また、撚りコードより、表面の凹凸が少ないモノフィラメントコードは、接着剤組成物の付着が薄くなりやすい点が接着上の課題である。例えば、コードに付着した接着剤組成物は重力によりコードの上側が薄くなるが、モノフィラメントコードは撚りコードのように表面の凹凸がないため、この現象が顕著であり、初期あるいは疲労時に接着が低下しやすい。

従って、モノフィラメントコードの場合、その繊維構造から、従来のような接着剤組成物を浸漬させる方法が最良の方法であるとは言えず、安定した接着性能を発揮させるには、上記のような課題を解決する必要がある。また、近年益々向上するタイヤの高性能化においては、タイヤコードへの走行による歪入力は厳し

くなる一方であり、コードに機械的投錨がないと比較的接着性が低くなるR.F.L液により接着剤処理された、前出の特開平9-67732号公報記載のポリエステルモノフィラメントも、纖維とゴムの界面の接着耐久性が不十分になる可能性がある。

5 さらに、近年、自動車用タイヤは、ますます性能の高度化が要求され、とくに最近では、省燃費、乗心地、操縦性の高度な両立が求められている。たとえばビードフィラーに関して言えば、超硬質ゴムをビードフィラーに配置することで、省燃費、操縦性に改善が認められるものの（実公昭47-16084号公報、仏国特許第1260138号明細書、米国特許第4067373号明細書）、乗心地を犠牲にせざるを得ない。このように二律背反関係にある操縦安定性と乗心地性とを両立するにはタイヤの縦バネを変えずに周バネを上げることが有効（例えば特開平11-334323号公報）である。そこで加硫可能なゴムに短纖維を配合することが、現在まで種々検討されてきている。

15 ここにおいて、ゴムと短纖維の接着方法は、ゴムを混練りして加熱で熱融着させる方法や、接着剤組成物を短纖維に付着させる方法などが提案されてきている。まず、ゴムと短纖維を混練し加熱する場合は、加熱により短纖維が軟化、あるいは溶融することでゴムとの親和性を得ている（例えば特開平7-18121号公報）。

20 しかしながら、この熱融着できる樹脂は、熱可塑性で、比較的低い温度で軟化する材料に限定される制約がある。そして通常は、低融点の熱可塑性樹脂は、高融点で高弾性率な短纖維を適用したゴム複合体に比べてバネ弾性が高いものではなく、例えばビードフィラーにおいて短纖維を適用するとき、タイヤの縦バネを変えずに周バネを上げる目的には、短纖維を多く配合する必要があり、必ずしも効率的にゴムを補強する材料とはいひ難い。

25 なお勿論、このような比較的低い温度で熱融着する材料においても、乾式めつきなどで纖維表面の接着性が改善できれば好ましいことはいうまでもない。また短纖維の纖維材料の融点が高いと、特に加硫温度などゴム物品製造上の最も高温である加工温度より高いと、樹脂が軟化せず熱融着できなくなるため、纖維に接着剤組成物を浸漬により付着させる、あるいはスプレーなどで付着させる方法が一般的に示されている。

しかし、このような方法では、接着剤組成物が短纖維を凝集させてしまい、短纖維をゴムに分散させる前に、短纖維同士が付着しあう実用上の不具合があった。また、上述のごとく、分子構造的に緻密でかつ官能基が少ない難接着性の纖維材料の場合は、従来の接着剤組成物では接着が困難であり、耐疲労性も低い。従つて、ゴム補強用の短纖維材料において、特にそのゴム補強用の纖維材料が高弾性率で、高融点で、難接着性であるとき又は低融点だがゴムとの相溶性が悪く熱融着しないときに、短纖維材料をゴムに接着させる製造方法において、ゴムと纖維を強固に接着させ、接着剤の粘着によるベタ付きなどの作業性の低下がない、ゴム補強用の短纖維への要求がある。

10

発明の開示

以上の如き状況のもと、本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、粘着による纖維間のべた付きが少なく、ゴム成分が強固に接着し、耐疲労性及び耐久性に優れたゴム補強用有機あるいは無機纖維、その製造方法、それを利用したゴムー纖維複合体及び空気入りタイヤを提供することである。

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、所定の金属及び／又はその金属化合物を含有する層をコーティング処理したゴム補強用有機あるいは無機纖維、及びこれにより補強された空気入りタイヤなどのゴム物品が、ゴム中における耐疲労性に優れる特性を見いだし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、有機あるいは無機纖維に、コバルト、亜鉛、銅、チタン、銀、ニッケル、及び前記金属の化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属及び／又は金属化合物を含有する厚さ $10\text{ \AA} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ のコーティング層が設けられていることを特徴とするゴム補強用纖維を提供するものである。

また、本発明は、有機あるいは無機纖維に、乾式めっき法により、コバルト、亜鉛、銅、チタン、銀、ニッケル、及び前記金属の化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属及び／又は金属化合物を含有するコーティング層を、厚さ $10\text{ \AA} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ に形成することを特徴とするゴム補強用纖維の製造方法を提供するものである。

さらに、ゴム補強用有機あるいは無機纖維と、ゴム組成物とからなることを特徴とするゴムー纖維複合体及びそれを用いた空気入りタイヤを提供するものでも

ある。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のゴム補強用纖維を製造する工程を示す図である。

5 図 2 は、並列に配置された複数本の纖維材料が櫛状ガイドを通過する様子を示す模式図である。

図 3 は、本発明のゴム補強用纖維の製造工程におけるプラズマ表面処理装置を示す図である。

10 図 4 は、本発明のゴム補強用纖維の製造工程における乾式めっき処理装置を示す図である。

図 5 は、本発明のゴム補強用纖維の実施例における空気入りタイヤのビード周りの斜視図である。

図 6 は、本発明のゴム補強用纖維の実施例における空気入りタイヤの断面図である。

15 図 7 は、ゴム補強用纖維同士の粘着力を評価する方法示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のゴム補強用纖維は、有機あるいは無機纖維に、コバルト、亜鉛、銅、
20 チタン、銀、ニッケル、及び前記金属の化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属及び／又は金属化合物を含有する厚さ $10 \text{ \AA} \sim 40 \mu\text{m}$ のコーティング層が設けられている。

前記コーティング層は、コバルトと亜鉛、銅、クロム、チタン、ニッケル、フッ素、銀、タンクステン、タンタル、モリブデンなどの合金、又はコバルトの酸化物、窒化物及び炭化物などからなることが好ましい。コバルトの酸化物、窒化物、炭化物としては CoO_k 、 CoN_m 、 CoC_n で表すことができるが、 k は $0 \sim 1.8$ 、特に $0 \sim 1.6$ 、 m は $0 \sim 1.6$ 、特に $0 \sim 1.4$ 、 n は $0 \sim 3.2$ 、特に $0 \sim 2.8$ の範囲にあることが好ましい。

前記コーティング層は、コバルトを 5 重量%以上、好ましくは 20 重量%以上、
30 さらに 50 重量%以上含有することが好ましい。

前記コーティング層の厚さは、 10 \AA ～ 40 \mu m であることが好ましく、更に好ましくは 15 \AA ～ 5 \mu m 、特に好ましくは 20 \AA ～ 0.5 \mu m である。 10 \AA 未満であるとコーティング層が薄すぎてゴム組成物との接着力が低下し、 40 \mu m 超であると纖維の径に対してコーティング層が厚くなりすぎ、纖維の特性が本來の特性と異なってしまうためである。

なお纖維表面での前記コーティングの厚さ分布については特に制限されない。すなわち纖維表面の全面がコーティング厚 10 \AA ～ 40 \mu m で被覆されなくとも、表面の一部がコーティング厚 10 \AA ～ 40 \mu m で被覆され、接着効果を得ることができれば構わない。好ましくは纖維表面の 50% 以上の面積にコーティング厚 10 \AA ～ 40 \mu m 部分が分布すると、ゴム使用時の歪応力下での接着の耐久性が高くなる。特に好ましいコーティング厚の分布は、纖維表面全体で均一な 10 \AA ～ 40 \mu m の厚みのコーティングであることは言うまでもない。

本発明で使用する有機あるいは無機纖維材料としては、有機あるいは無機からなればよく種類は特に制限されず、有機纖維材料としては合成纖維、半合成纖維、再生纖維又は天然纖維が挙げられ、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル、ポリオレフイン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリベンズアゾール、ビスコース、溶剤紡糸セルロース又はカーボンからなる纖維、短纖維が好ましい。無機纖維材料としては非金属無機化合物からなる纖維が好ましく、セラミック纖維、ガラス纖維、カーボン纖維、岩石纖維（ロックファイバー）、鉱滓纖維（スラグファイバー）などの纖維、短纖維が好ましい。特に好ましくは非導電性である無機纖維材料からなる纖維、短纖維である。

なお本発明のコーティング層を金属纖維材料の表面に設けることが可能だが、金属材料の場合のめっきは、コスト的に優れる電気めっきなどの既知方法を用いて、めっき膜を形成させることができる。

前記有機纖維材料について、以下にさらに詳しく説明する。

有機纖維材料が合成纖維の場合、原材料の合成樹脂材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレートなどのポリエステル；6-ナイロン、6, 6-ナイロン、4, 6-ナイロンなどの脂肪族ポリアミド；パラ型芳香族アミド、メタ型芳香族アミドなどの芳香族アミド；

高分子量ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール-塩化ビニルグラフト重合体などのビニルアルコール単位を含む共重合体；ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル-塩化ビニル共重合体などのアクリロニトリル単位を含む共重合体；ポリ塩化ビニルなどの塩化ビニル単位を含む共重合体；塩化ビニリデンなどの塩化ビニリデン単位を含む共重合体；ポリカルボジイミド；フェノール樹脂；ベンゾエート；ポリエーテルエーテルケトン；ポリフェニレンスルフィド；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリオレフィンケトンなどのポリケトン；ポリベンズイミダゾールなどのポリベンズアゾール；ポリウレタンなどの纖維形成性のポリマーを使用することができる。また、この合成樹脂材料は、共重合可能な他の単量体を重合させることにより、その成分の50モル%まで、共重合可能な他の単量体からなる成分を含んでもよい。

有機纖維材料が半合成纖維の場合、アセテート纖維などを使用することができる。有機纖維材料が再生纖維の場合、例えば、キュプラ纖維、レーヨン、ポリノジックなどのビスコース纖維；リヨセルなどの溶剤紡糸セルロース纖維などの再生セルロース纖維；N-アセチル-Dグルコサミンよりなる多糖類のキチンからなるキチン纖維などを使用することができる。

有機纖維材料が天然纖維の場合、麻、綿などの植物纖維、あるいは毛、絹等の動物纖維などを使用することができる。

さらに、有機纖維として、紡糸後に有機樹脂をコーティングして得られる纖維など、上記有機纖維の紡糸後に何らかの加工をして得られる有機纖維も使用することができる。

前記無機纖維材料について、以下にさらに詳しく説明する。

無機纖維材料がセラミック纖維の場合は、アルミナ纖維、シリカ纖維、アルミニシリケート纖維、ジルコニア纖維、窒化ホウ素纖維、ポリボラジン-窒化ホウ素纖維、窒化ケイ素纖維、ポリチラノカルボシラン-含チタン炭化ケイ素纖維（チラノ Tyranno 纖維）、炭化ケイ素纖維、ポリカルボシラン-炭化ケイ素、ポリカルボシラン-炭化ケイ素纖維、チタン酸カリウム纖維などが挙げられる。炭素纖維としてはPAN系炭素纖維、ピッチ系炭素纖維が挙げられる。岩石纖維としては安山岩に珪石を加えて溶融した後、遠心力で吹き飛ばす方法で作られた岩

石繊維が挙げられる。鉱滓繊維としては製鉄高炉のスラグを原料とする鉱滓繊維が挙げられる。これらの無機繊維は、単体元素、酸化物、炭化物、窒化物あるいはハロゲン化物などの化合物、单一成分系も多成分系も、また単結晶から多結晶、部分結晶さらに非晶質と多様な結晶状態をとることができる。またこれらの無機繊維は、連続繊維、長繊維、短繊維、ウイスカーなど各種の繊維長さで用いることができる。なお、第2版 繊維便覧（繊維学会編：丸善株式会社；平成6年；頁66）によると、長さ10mm超過を長繊維とし、10mm未満を短繊維とし、ウイスカーはアスペクト比が10未満で断面積が $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 未満の繊維と分類されているが、本発明においては、ウイスカーも短繊維に含むものとする。

なお、本発明で使用する繊維材料は、一種類の単独成分を紡糸した繊維であっても、二種類以上の多成分を複合紡糸した多成分繊維であってもよい。複数の成分からなる多成分繊維は、混合繊維と複合繊維などに大別され、それぞれ混合紡糸および複合紡糸により製造することができる。

混合繊維は、一成分が繊維の長さ方向に非連続状の粒子または針状物として、他成分（マトリックス成分）中に分散し相互接着しているもので、マトリックス成分は繊維形成性の成分からなり、分散成分は有機化合物でも、無機化合物でもよい。

複合繊維は、複数の成分がそれぞれ繊維の長さ方向に連続した構造で、単繊維内で相互接着しているもので、コンジュゲート繊維ともいう。この複合繊維の各成分は、繊維形成性のポリマーからなることが多いが、一部の成分は紡糸不能の繊維形成性が劣るものも利用し得る。複合繊維（コンジュゲート繊維）としては、芯鞘繊維、多芯繊維、放射状繊維、並列繊維、多重並列繊維などが挙げられる。

また、本発明で使用する有機あるいは無機繊維は、中空糸や多孔構造など繊維内部に空隙がある構造であっても構わない。また、繊維の断面形状は種々形態を取り得るが、好ましくは、円形又は橢円形など、表面に凹凸が少ない断面である。この表面に凹凸が少ない断面とは、外部からの電界や粒子の照射されたとき、繊維表面の凹凸により、繊維表面に外部から電界や粒子の照射の影ができにくい断面形状を意味する。

本発明のゴム補強用有機あるいは無機繊維の製造方法は、前記繊維に、乾式めつき法によりコーティング層を形成する工程を含む。特に、单一又は10本以下

のフィラメントからなる有機纖維材料に、乾式めっき法によりコーティング層を形成することが好ましく、単一のフィラメントに形成するのがさらに好ましい。この理由は、多数のフィラメントを束ねてあると、乾式めっきの効果がコード内部まで浸透せず、コード内部のコーティング層の厚さが10Å以下になってしまい、接着力が低下してしまうことがあるためである。

本発明のゴム補強用纖維の製造で、纖維集合体を乾式めっきする場合は、複数のフィラメントを交絡させた纖維集合体など、隣り合う二つのフィラメントが実質的に束ねられていない纖維集合体を使用できる。このような纖維集合体の形態としては、ガラスウール、不織布、あるいは、ニット織物やネットなどの編布などの纖維集合体などが挙げられる。

この纖維集合体への乾式めっきは、纖維集合体の片面あるいは両面から乾式めっき処理することができる。好ましくは纖維集合体両面のめっき処理である。

また、纖維集合体を構成する個々のフィラメントに、膜厚10Å～40μmのめっき膜が一部形成できれば、纖維集合体の形態は特に制限されないが、膜厚15 10Å～40μmのめっき膜を個々のフィラメント表面全体に均一に形成できる形態であると好ましい。

纖維集合体内部のフィラメントに均一な乾式めっき膜を形成させるための纖維集合体の形態は、纖維集合体をめっき粒子が透過できる形態であれば特に制限されないが、めっき粒子をまんべんなく透過させるためには、フィラメントが実質的に束ねられていない纖維集合体が好ましい。また纖維集合体の厚みが小さく、フィラメント間の間隔が広いと、纖維集合体の乾式めっき粒子の透過度が高くなるため好ましいことは言うまでもないが、纖維集合体の乾式めっき粒子の透過度が十分得られるならば、纖維集合体の構造、厚みあるいはフィラメント間隔などは任意の形態にすることが可能である。

纖維集合体の乾式めっき粒子の透過度は、乾式めっき処理時に纖維集合体の表面と裏面にフィルムを配置して、乾式めっき後の表面と裏面のフィルムのめっき厚より測定することができる。好ましい纖維集合体の乾式めっき粒子の透過度は、纖維集合体の表面に配置したフィルムのめっきの最大厚みが40μm以下となるめっき条件で乾式めっき処理したとき、纖維集合体の裏面に配置したフィルム上の、纖維集合体を透過しためっき粒子によるめっきの最大厚みが10Å以上とな

るような透過度である。更に好ましくは、前記裏面に配置したフィルムの面積の90%以上でめっき厚10Å以上となる乾式めっき粒子透過度の纖維集合体である。

なお、前記の実質的に束ねられていない纖維集合体は、乾式めっき粒子の透過度が十分得られるならば、構造は特に限定されないが、好ましくは、フィラメントの離間距離が $(\sqrt{2}-1)d$ 以下の平行フィラメントが10本以下の纖維集合体である。この理由は、前述の特開昭63-303065号に提案のとおり、メッキ形成上で好ましいフィラメントの離間距離であるが、纖維集合体のフィラメントは自重によりフィラメントが接触するため $(\sqrt{2}-1)d$ 以下となる。しかし、引き続き本出願人らが検討した結果、離間距離が $(\sqrt{2}-1)d$ 以下となっても、隣り合う平行フィラメントが10本以下の纖維集合体であれば、必要なメッキ形成が得られ、好ましい接着力が得られることが分かった。

これは纖維集合体のフィラメントが平行で近接しないと、互いのフィラメントは点接触あるいは1点で近接するため、離間距離が $(\sqrt{2}-1)d$ 以下となっても、纖維集合体の乾式めっき粒子透過度が得られやすくなるためである。しかし、撚りコードなど、近接して隣り合う平行フィラメントからなる纖維集合体の場合は、平行フィラメントが10本以上となると、纖維集合体の乾式めっき粒子透過度が低くなり、均質なめっきが形成されにくくなり、ひいては充分な接着力が得られにくい。

なお本発明において、平行フィラメントとは隣り合うフィラメント方向のなす夾角が30度以下であることを意味する。

また、乾式めっき法によりコーティング層を形成させる前に、纖維の表面に付着している油剤などの不純物を除去することが好ましい。この理由は、不純物が介在すると、不純物とともにめっきが剥離してしまうことがあるためである。

不純物を除去する方法としては、有機溶媒による拭取り、コロナ表面処理、プラズマクリーニング及びエッティング処理などの方法が有効である。

特に好ましくは、束ねていない状態でのフィラメントでの処理である。この理由は、多数のフィラメントを束ねたコードであると、コード内側のフィラメント表面に油剤が残留することがあるためである。

前記プラズマクリーニングは、例えば、1torr以下の減圧雰囲気下、高周

波 13. 56 MHz、電界 100 Wで 2~10 分間のプラズマ処理する方法が好ましく、さらに好ましくは導入ガスを酸素にする方法である。この理由は、酸素雰囲気のプラズマ処理であると、繊維に付着する油剤が酸化されるとともにエッティング処理されるためである。

5 本発明の製造方法における乾式めっき法としては、例えば、真空蒸着法、イオノプレーティング法、DC マグネットロンスパッタリング法、2 極スパッタリング法、対向ターゲット式スパッタリング法、高周波スパッタリング法等が挙げられる。

また、コバルトとコバルトの酸化物、窒化物又は炭化物膜などのコーティング
10 層を形成する場合は、特開平8-296032号公報に記載されたように、コバルトをターゲットとし、O₂等の酸素原子、N₂等の窒素原子、CH₄等の炭素原子などを含有する不活性ガスの存在下で、ターゲットにDC 電源を用いてパワーを投入する方法が採用できる。

また、本発明の製造方法においては、单一又は 10 本以下のフィラメントからなる繊維、あるいは不織布など、束ねられておらず、フィラメントに間隔がある状態の繊維材料をコード方向に引張りながら走行させ、乾式めっき処理、あるいはプラズマクリーニング又はエッティング処理及び乾式めっき処理し、連続処理してコーティング層を形成する方法を用いることができる。

さらに、单一又は 10 本以下のフィラメントからなる複数本のコードを、間隔をおいて配置し、コード方向に引張りながら連続的に走行させ、乾式めっき処理、あるいはプラズマクリーニング又はエッティング処理及び乾式めっき処理してもよい。この場合、櫛状の治具などを用いて間隔をおいて繊維を配置し、軸方向に引張りながら走行させて処理する方法が好ましい。間隔をおいて配置する理由は、繊維を混線させないようにすることと、電界やスパシタ粒子の照射の際に相互に他の繊維の影にならないようにするためである。

このような複数本での連続処理は生産効率上好ましく、特に好ましい繊維材料の本数は 500 本以上である。

なお、繊維を走行させて処理する際の張力で繊維の物性を調節してもよい。特に、有機繊維材料がプラズマ下で発熱する場合は、後述のごとく、張力で繊維物性を調節することができる。

また、本発明の製造方法においては、固定あるいは走行する支持物の上で、短纖維フィラメントを加振することで運動させながら、乾式めっき処理、あるいはプラズマ処理の後に乾式めっき処理することで、コーティング層を形成することができる。このとき短纖維フィラメントを加振させる支持物は、振動する試料皿、あるいは振動しながら走行するベルトコンベアなどを用いることができる。短纖維フィラメントを支持物の上で転回、あるいは空中で位置移動などさせるための加振は、フィラメントをまんべんなくコーティングすることができればどのような方法を用いても構わない。

上記のようにして、乾式めっき法によりコーティング層を形成した纖維は、そのままゴム補強用纖維としてゴム物品の製造に使用することができるが、ゴム物品またはゴム部材の目的に応じて、さらに撚り合わせ加工、編み上げ加工、短纖維又は不織布に加工するなど、纖維加工の常法に従い、種々形態に加工してもよい。形態としては、例えば、マルチフィラメント、マルチモノフィラメントなどのコード、ケーブル、コード織物、短纖維、不織布、帆布などが挙げられる。

なお、本発明のゴム補強用纖維は、コーティング層と纖維材料との間に、塗装膜等の有機皮膜やアルミニウム、コーティング層よりも高酸化度の酸化コバルト膜などを下地膜として10Å～10μm、好ましくは20Å～1μm介在させることができ、コーティング層と纖維材料との密着性や、湿熱下での接着性を増大させることができる。

また、コーティング層中の金属含有量は、例えばスパッタリング時において、不活性ガス量に対する反応性化合物含有ガスの導入量を変えることにより制御できる。例えば、特開平10-286904号公報に記載されたように、コーティング層としてコバルト又はコバルト酸化物を含有する場合、コバルトをターゲットとし、アルゴン等の不活性ガスの存在下において、スパッタリング法にて膜形成を行う際に、不活性ガスに酸素、オゾン、空気、水等の酸素原子を有するガスの混入量を選定し、 CoO_k ($k = 0 \sim 1.8$ 、特に $0 \sim 1.6$) の皮膜を形成する際に、 k の値を制御することができる。

次に、本発明のゴム補強用纖維が、(A) モノフィラメントコードの場合、(B) 短纖維である場合について、さらに詳細に説明する。

(A) ゴム補強用モノフィラメントコード

本発明のゴム補強用モノフィラメントコードは、有機纖維材料あるいはガラスなどの無機纖維材料であれば特に制限されないが、ポリエチレンテレフタレート、又はこれを主成分とするポリエステル成分からなるモノフィラメント有機纖維材料に、前記金属及び／又はその金属化合物を含有するコーティング層が設けられ
5 ていることが好ましい。

このモノフィラメント有機纖維材料は、ポリエチレンテレフタレートを80重量%以上含有するポリエステル成分からなることが好ましい。

ポリエチレンテレフタレート以外のポリエステル成分としてはポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられ、これらを所望によりブレンドして用いる。また、10重量%以下の共重合成分、例えば、アジピン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸やプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジェチレングリコール等のジオール成分等を加えて、ポリエステルと共重合体を形成させたものを用いることもできる。
10

さらに、このポリエステル成分に対して、本発明の効果を損なわない範囲、例えば、10重量%以下で、柔軟剤、安定剤等の公知の添加物を加えることができる。
15

また、本発明のゴム補強用モノフィラメントコードは、空気入りタイヤのカーカスプライコードとして使用したとき、高荷重ドラム試験で、ビード折り返し部の圧縮応力によるコード破断（フィブリル化破壊）に対する疲労性を実用化レベルまで向上されていることが好ましい。
20

このため、ゴム補強用モノフィラメントコードが、次の(a)～(g)の特性を全て満たすことが好ましい。

- (a) 固有粘度 (d_1/g) : 0.85以上
- 25 (b) 複屈折 : 0.17以上
- (c) 結晶配向度 : 0.88以上
- (d) 密度 (g/cm^3) : 1.32以上
- (e) 繊度 (デシテックス) : 1000～9000
- (f) 強度 : 5.2 gf/dtex以上
- 30 (g) 初期弾性率 : 42 gf/dtex以上

(a) 固有粘度は、 0.90 dL/g 以上が好ましく、 0.96 dL/g 以上であると特に好ましい。この理由は、高い固有粘度を有しているほど、高い耐フィブリル剥離性とゴム接着性を有しており、機械疲労性を向上させることになるからである。固有粘度の上限に特に制限は無いが、強度発現のためには実用上^{1.}

5 2 dL/g 以下であることが好ましい。

固有粘度が 0.85 dL/g 未満であると、ゴム補強用ポリエステルモノフィラメントコードを、ゴム中に埋め込み、加硫を行い、その後、引張試験機でコードをゴムから引き抜くという一般的な接着試験を行うと、コーティング層が剥離してゴム中に残ったり、さらに剥離が内部まで進行してコード破断を引き起こす

10 ことがある。

なお、固有粘度とは、ゴム補強用モノフィラメントコードを、p-クロロフェノール/テトラクロロエタン（重量比3:1）混合溶媒に 0.5 重量%となるように溶解させ、 30°C にてスコット社製自動IV測定装置AVS500（商品名）を使い測定した値である。モノフィラメントコードの固有粘度は、例えば、

15 モノフィラメント有機纖維材料の紡糸前の固相重合条件、紡糸時の溶融条件等により調整し得る。

また、同じ固有粘度を有するコードでも、非晶配向度の違いにより疲労性が大きく異なるため、非晶配向度を $0.40 \sim 0.20$ 程度にすることが好ましい。これは、繰り返し歪がコードに与えられた時の変形は可動部である非晶領域に集中することに対し、ゴム補強用モノフィラメントコードとして低非晶配向となるような処理を行うことにより非晶分子の配向分布が均一化し、より柔軟にフィブリル化の起点となる内部クラックの発生確率を低くさせるためであると推察できる。

(b) 複屈折は、 0.185 以上が好ましく、 0.187 以上が特に好ましい。

25 (c) 結晶配向度は、 0.93 以上が好ましく、 0.94 以上が特に好ましい。

(d) 密度は、 1.40 g/cm^3 以上が好ましく、 $1.402 \text{ g/cm}^3 \sim$

1.410 g/cm^3 が特に好ましい。

すなわち、結晶領域の分子配向はより高く、非晶領域の分子配向はより低くするという、2極化した配向状態を作り出すことが高強度で耐疲労性に優れたゴム³⁰補強用有機ポリエステルモノフィラメントコードとするために有用である。

このような高強度で耐疲労性に優れたモノフィラメントの微細構造は、原糸である有機繊維材料の延伸条件、場合によっては、乾式めっき条件を適正化することによって発現される。すなわち、原糸製造工程においては、弛緩処理を行う前の高張力下で、高配向分子領域が充分結晶化できるように高温（例えば、モノフィラメントの表面温度が220～260°Cとなるような非接触加熱を行う）で比較的長時間のヒートセットを行い、この段階で密度を1.390 g/cm³以上となるようにすべきである。これは結晶配向、結晶化度を高めるだけでなく、モノフィラメント断面の構造分布を少なくするという意味でも重要である。モノフィラメントの微細構造形成は、原糸製造工程以後の工程では限られた範囲しか行えないので、この原糸製造工程の構造形成は特に重要である。

なお、乾式めっき処理（含むプラズマクリーニング）工程においては、一般的プラズマ状態下での照射が長時間になると、モノフィラメントが発熱し高温になることがある、特に、モノフィラメントの温度がポリエチレンテレフタレートの融点に近い220°C以上になるような場合は、傾向としては、高温であると結晶部分の発達を促進し、結晶配向も高くなり、相対的に非晶配向が低くなり、また、低張力化はリラックス率を高め、非晶領域の配向緩和が進むので、配向の2極化を促進することになるので、なるべく低張力が好ましい。しかし、一方では、ゴム補強用コードの最終的な弾性率（中間伸度）や切断伸度にも影響があるので、タイヤ適用条件に合わせて張力条件が設定されるべきである。

(e) モノフィラメントの纖度は空気入りタイヤのカーカス材などに使用する上で、1000～9000デシテックスが好ましい。さらに好ましくは、通常の撚りコードと同じく2000～5000デシテックスである。

また、使用時にモノフィラメントコードの物性面のメリットを確保しつつ、耐疲労性を改良するため、得られるポリエステルモノフィラメントコードは上記(a)～(e)に加え、さらに(f)強度5.2 gf/dtex以上、(g)初期弾性率42 gf/dtex以上であり、(f)強度5.2 gf/dtex以上、(g)初期弾性率63 gf/dtex以上が好ましく、(f)強度6.3 gf/dtex以上、(g)初期弾性率63 gf/dtex以上がさらに好ましい。耐疲労性が良くても、初期強度が低いとコード破壊の確率が高くなり好ましくないからである。初期弾性率に特に上限は無いが、実用上63～108 gf/dtex程度である。

前記ゴム補強用モノフィラメントコードの断面形状は、特に限定されるものではないが、円形あるいは楕円形の断面の方が、コード屈曲などでの応力集中点が発生しにくいため、纖維材料の疲労性が良く、プラズマクリーニングや乾式めっきにおける処理のむらが小さくなり好ましい。

5 また、前記ゴム補強用モノフィラメントコードはそのまま用いてもよいが、さらに撚るなどの加工して使用することもできる。このような撚り加工により、纖維の疲労性をさらに向上させることも可能である。

本発明のゴム補強用フィラメントコードは、空気入りタイヤのカーカス材として使用することができる。例えば、トレッド部と、該トレッド部の両側で連なる10 一对のサイド部と、該サイド部の内側にそれぞれ形成された一对のビード部と、カーカスプライとを具え、該カーカスプライを取り巻き、トレッド部の内側に埋没されたベルト層とで補強された空気入りタイヤにおいて、タイヤの半径方向に配列されたカーカスプライコードに適している。

さらに、本発明のゴムーフィラメントコード複合体は、カレンダリンク等により製造することもできカーカス材以外にも、ベルトコード材、キャップ材、レイヤー材、タイヤ各部に適宜挿入して補強するインサート材などの、空気入りタイヤの補強材としても有用である。

(B) ゴム補強用短纖維

本発明のゴム補強用短纖維は、前記ゴム補強用纖維を、短纖維化加工すること20 によりフィラメントチップとしてタイヤなどのゴム物品に使用するものである。

25 このように短纖維化したゴム補強用纖維は、高融点で高弾性率の有機纖維材料をゴム物品に使用するときにゴムと纖維の界面接着性が優れる。また、纖維材料の接着処理での短纖維の粘着や、表面コーティング層の導電性による短纖維同士の摩擦による静電気で短纖維が絡まることが少ないため、作業上好ましく、ゴム物品を補強する短纖維が分散不良によるゴム物品使用時の疲労低下が少なくなるなど製造上の品質保全の点で優れる。

本発明のゴム補強用短纖維で使用する有機纖維材料としては、前述したようにポリエステル、ポリアミド、ポリビニルアルコール、アクリル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、あるいはポリベンズアゾールからなる纖維、ビスコース纖維な

どの有機短纖維を用いることができるが、中でも、融点が、硫黄加硫の開始温度である130°C以上、特に180°C以上の有機短纖維が、短纖維同士が付着せず、耐接着疲労性がさらに優れるため好ましい。この短纖維は、単独で用いても、2種以上併用してもよい。無機纖維材料としては、セラミック纖維、ガラス纖維、
5 カーボン纖維、岩石纖維（ロックファイバー）、鉱滓纖維（スラグファイバー）などの無機短纖維を用いることができる。

本発明のゴム補強用短纖維は、例えば、单一あるいは10本以下の連続纖維に乾式めつき処理でコーティング層を形成させた後、切断することにより短纖維化する方法、ガラスマットなどの無撚の纖維集合体にコーティング層を形成させた後にガラスマットを切断して短纖維化する方法、あるいは振動する試料皿の上で短纖維フィラメントを運動させながら乾式メッキ処理する方法などにより製造することができる。

本発明のゴム補強用短纖維は、例えば、空気入りタイヤのビードフィラー材として使用することができ、ビード部に位置するビードワイヤーと多数のコードが並行に配置されたゴム引きコード層からなり、両端部がビード部で折り返してビード部に係止されたカーカスプライとビードワイヤーの放射方向に配置されたビードフィラーとを有する空気入りタイヤにおいて、該ビードフィラーに含有させる短纖維に適している。

このビードフィラーは、ゴム混練り後の押出しあるいはシーティングにより、
20 ある程度、短纖維を配向させることができる。例えば、短纖維が実質的にラジアルと垂直方向に配列するように配設できる。なお、ラジアル方向とは、ラジアルタイヤの場合には、タイヤのカーカス層のコードと実質的に平行となる方向である。

前記短纖維の長さは特に制限されないが、ゴムを補強する目的で短纖維を配合
25 する場合には、特に100mm以下であることが好ましく、5～100mmがさらに好ましく、8～70mmが最も好ましい。

100mmを超えると、ゴム物品の製造過程におけるゴムとの複合化において纖維同士が絡んでしまい、短纖維をラジアルプライ方向に配列させるなどの制御が困難となり易く好ましくない。

30 また、短纖維の素材にもよるが、短纖維の長さが短くなりすぎると、例えば5

mm未満であると補強ゴム層としての強度を保持しにくくなるため、ゴム補強用纖維としての効果が小さくなるので好ましくない。

前記短纖維の最大径は、0.0001～0.8 mmであることが好ましく、0.001～0.5 mmがさらに好ましい。最大径が0.0001 mm未満であるとコストが高くなり工業的に好ましくない。また0.8 mmを超えると纖維が太いため短纖維に加工するときの切断での作業性が悪く、コストも高くなるので好ましくない。

前記短纖維の断面形状は、特に制限されないが、前述のとおり、表面に凹凸が少ない断面が好ましい。

本発明のゴムー纖維複合体は、混練やシーティング等の方法で得ることができ、空気入りタイヤのビードフィラー以外にも、トレッド材、ベースゴム材、サイド補強ゴム材、インサート材などの部位に配置して使用することができる。

混練りやシーティングの方法としては、通常のゴム練り手法に従い、例えばバンバリーミキサーにて短纖維とマトリックスゴムとを一様に混ぜ合わせた後、押し出し、あるいはシーティングロールにてシート出しさせることができる

前記短纖維の含有量は、ゴム組成物と短纖維の合計量に対し、4～70重量%が好ましく、20～45重量%がさらに好ましい。含有量が4重量%未満であると、短纖維の分散均一性の維持が困難であり補強ゴム層としての剛性が得られないことがあり、70重量%を超えると、ゴム纖維複合体中の纖維比率が高くなり耐久性が低下し易くなるため、タイヤ耐久性の点から好ましくない。

本発明のゴム物品は、例えば、前記ゴム補強用纖維に、ゴム組成物が積層され、該ゴム組成物が加硫されてなる。

本発明のゴム物品で使用するゴム組成物としては、例えば、天然ゴム (NR) 、及び炭素ー炭素二重結合を有する合成ゴムを単独又は2種以上ブレンドしたもののが挙げられる。

前記合成ゴムとしては、例えば、イソブレン、ブタジエン、クロロブレン等の共役ジエン化合物の単独重合体であるポリイソブレンゴム (IR) 、ポリブタジエンゴム (BR) 、ポリクロロブレンゴム等、前記共役ジエン化合物とスチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類等のビニル化合物との共重合体であるス

チレンブタジエン共重合ゴム（SBR）、ビニルピリジンブタジエンスチレン共重合ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム、アクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メタアクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メチルアクリレートブタジエン共重合ゴム、メチルメタアクリレートブタジエン共重合ゴム等、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類とジエン化合物との共重合体〔例えばイソブチレンイソブレン共重合ゴム（IIR）〕、オレフィン類と非共役ジエンとの共重合体（EPDM）〔例えばエチレンープロピレンーシクロペンタジエン三元共重合体、エチレンープロピレンー5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレンープロピレンー1,4-ヘキサジエン三元共重合体〕、さらに、これら各種ゴムのハロゲン化物、例えば塩素化イソブチレンイソブレン共重合ゴム（CI-IIR）、臭素化イソブチレンイソブレン共重合ゴム（Br-IIR）等、ノルボルネンの開環重合体も挙げられる。

上記の合成ゴムにシクロオレフィンを開環重合させて得られるポリアルケナマー〔例えばポリペンテナマー〕、オキシラン環の開環重合によって得られるゴム〔例えば硫黄加硫が可能なポリエピクロロヒドリンゴム〕、ポリプロピレンオキシドゴム等の飽和弾性体をブレンドすることができる。

本発明で使用するゴム組成物には、硫黄、有機硫黄化合物、その他の架橋剤を、上記ゴム成分100重量部に、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは1～5重量部配合されてもよく、また加硫促進剤がゴム成分100重量部に、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.5～5部配合してもよい。この場合、加硫促進剤の種類は限定されないが、ジベンゾチアジルサルファイド（DM）、ジフェニルグアニジン（D）などを用いることで加硫時間を短くすることができる。

また、本発明で使用するゴム組成物には、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系プロセスオイル、エチレン- α -オレフィンのコオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン等の鉱物油、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油等の植物油などのオイルを配合してもよい。オイルの配合量はゴム成分100重量部に対して3～70重量部が好ましい。オイルの配合量が少なすぎると湿熱接着性が低下する傾向にあり、多すぎるとゴムの摩耗性が低下する傾向にある。

さらに、本発明で使用するゴム組成物には、常法に従い、目的、用途などに応じてカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、クレイ、マイカ等の充填剤、亜鉛華、ステアリン酸等の加硫促進助剤、老化防止剤、有機コバルト塩類などの有機酸の金属塩からなる接着促進剤等の、通常ゴム業界で使用される配合剤を添加してもよい。

なお、本発明のゴム補強用纖維のコーティング層にコバルトが含有されないとときは、初期接着性及び耐劣化接着性を一段と向上させるために、例えば有機酸の金属塩等の接着促進剤をゴム組成物に配合することが好ましい。このような有機酸の金属塩として、特に好ましくは有機酸のコバルト塩が挙げられる。ここで、有機酸としては、飽和、不飽和、直鎖状、分岐状のいずれかであってもよく、例えばネオデカン酸、ステアリン酸、ナフテン酸、ロジン、トール油酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。また、この有機酸は金属が多価の場合は、その一部をホウ素又はホウ酸などを含有する化合物と置換することもできる。

前記ゴム組成物と纖維材料との複合体は、該纖維材料上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接着する。加硫法は硫黄加硫のほか、ジチオモルフォリン、チウラム加硫等の有機硫黄化合物による有機硫黄加硫などが採用され、常法に従って加硫することができ、特に硫黄加硫による方法が好ましい。この場合、硫黄や有機硫黄化合物中の硫黄の配合量は、ゴム成分100重量部に対して0.5～8重量部、特に1～6重量部とすることが好ましい。

なお、本発明のゴム補強用纖維のコーティング層に含まれる金属がコバルトのときは、硫黄量をより少なくすることが好ましく、硫黄や有機硫黄化合物中の硫黄の配合量は、例えば、ゴム成分100重量部に対して0.5～6重量部、特に1～3.8重量部とすることが好ましい。

また、本発明のゴム物品としては、特に限定されるものではないが、例えば、タイヤ、動力伝達ベルト、コンベアベルト、ホース等の纖維材料を芯材に用いたゴム系複合材、防振ゴム、免振材、ゴムクローラ、ラバースクリーン、ゴムロールなどの各種ゴム物品又は部品類などが挙げられる。

次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

ここで用いたゴム補強用纖維の材料としては以下のものを使用した。

[有機纖維材料 F]

有機纖維材料として、下記 (F-1) ~ (F-18) の単一フィラメント又は
10 本以下のフィラメントを撚ったコード及びマルチフィラメントコードを使用
5 した。

(F-1) ポリエチレンテレフタレートモノフィラメント

素材：100%ポリエチレンテレフタレート、断面形状：円形、フィラメント
纖度：約3340デシテックス、融点：約265°Cのポリエチレンテレフタレー
トモノフィラメント。

10 (F-2) ポリエチレンテレフタレートマルチモノフィラメント

(F-1) のポリエチレンテレフタレートモノフィラメントを3本を撚ったポ
リエチレンテレフタレートマルチモノフィラメント

(F-3) 市販ポリエチレンテレフタレートモノフィラメント

市販のポリエチレンテレフタレートモノフィラメント（纖度：100デニール、
15 融点：約265°C）。

(F-4) 市販ポリエチレンテレフタレート纖維原糸の撚りコード

東洋紡績（株）製ポリエチレンテレフタレート纖維原糸（公称纖度：1670
20 デシテックス、フィラメント数：380、融点：約265°C）2本を、上撚数4
0回／10cm、下撚数40回／10cmで撚糸した、撚糸後の総纖度：334
0デシテックスの撚りコード。

(F-5) 全芳香族ポリエステル（ポリアリレート）モノフィラメント

（株）クラレ製ポリアリレートモノフィラメント（商品タイプ名：Vecry
T-102、ポリアリレート纖維、融点：約270°C、公称纖度：21デシテック
ス、单纖維系：45μm）。

25 (F-6) 脂肪族ポリアミドモノフィラメント

市販釣り具用のナイロンテグスフィラメント0.6号（融点：225°C以上、
公称標準糸径：0.125mm）。

(F-7) 芳香族ポリアミドモノフィラメント

帝人（株）製パラ系アラミド单纖維（商品タイプ名：テクノーラモノフィラメ
ント、公称纖度：100デニール、公称纖維径：100μm、融点300°C以

上) を使用した。

(F-8) ポリビニルアルコールモノフィラメント

断面形状：円形、単纖維径：120 μm、融点：191°Cのポリビニルアルコールモノフィラメント。

5 (F-9) アクリルモノフィラメント

断面形状：円形、単纖維径：10 μm、軟化点：190～200°Cのアクリル纖維モノフィラメント。

(F-10) ポリオレフィンモノフィラメント

断面形状：円形、纖度：20デシテックス、融点：約165°Cのポリプロピレンモノフィラメント。

(F-11) ポリイミドモノフィラメント

断面形状：円形、単糸纖度：11デシテックス、融点：約410°Cのポリイミドモノフィラメント。

(F-12) ポリフェニレンサルファイドモノフィラメント

15 東レモノフィラメント(株) 製ポリフェニレンサルファイドモノフィラメント
(商品タイプ：ポリフェニレンサルファイドモノフィラメント、融点：約285°C、纖維径：0.2mm)。

(F-13) ポリエーテルエーテルケトンモノフィラメント

断面形状：円形、纖度：20デシテックス、融点：約165°Cのポリエーテルエーテルケトンモノフィラメント。

(F-14) ポリベンズアゾールモノフィラメント

(株) 東洋紡製ポリベンズオキサゾール纖維(商品タイプ名：Zylon HM、
公称纖度：545デシテックス、フィラメント本数：332、単纖維：約1.7
デニール、耐熱温度：650°C)から必要量抜き出したモノフィラメント。

25 (F-15) フェノール纖維モノフィラメント

日本カイノール(株) 製フェノール纖維(商品タイプ名：KF-1010、
公称纖度：10デニール、公称纖維径：33 μm、耐熱性：210～230°C/2
hr)を使用した。

(F-16) ビスコース纖維モノフィラメント

30 A cordis社製レーヨン纖維(商品タイプ名：Cordeka 700、

公称纖度：1840デシテックス、フィラメント本数：1000、分解温度：200～300°C) から必要量抜き出したモノフィラメント。

(F-17) 溶剤紡糸セルロース纖維モノフィラメント

5 Acordis社製セルロース纖維(商品タイプ名: Lyocell、単糸纖度：1.3デニール、分解温度：200～300°C) から必要量抜き出したモノフィラメント。

[無機纖維材料 I]

無機纖維材料として、下記(I-1)～(I-6)の単一フィラメント又は10本以下のフィラメントを撚ったコード及びマルチフィラメントコードを使用した

10 (I-1) カーボン纖維モノフィラメント

三菱化学(株) 製ピッチ系カーボン纖維(商標: DIALEAD K661、単纖維径：17 μm、纖維長：18 mm、耐熱温度：400°C以上) から必要量抜き出したモノフィラメント。

(I-2) アルミナ纖維モノフィラメント

15 住友3M(株) 製アルミナ纖維(商品タイプ名: Nextel 312、化学組成: Al₂O₃ 62%、SiO₂ 24%、B₂O₃ 14%、公称单纖維径：10～12 μm、フィラメント本数：740～780、耐熱温度：1200°C) から必要量抜き出したモノフィラメント。

(I-3) チラノ纖維モノフィラメント

20 宇部興産(株) 製チラノ纖維(商品タイプ名: Tyranno hex、化学組成: Si 48～57%、C 30～32%、Ti 2%、O 4～18%、B 0.1%未満、公称单纖維径：8.5 μm、フィラメント本数：1600、公称纖維：2200デシテックス、耐熱温度：1400°C以上) から必要量抜き出したモノフィラメント。

25 (I-4) ガラス纖維モノフィラメント

日本板硝子(株) 製ガラスヤーン(商品タイプ名: ヤーンYECG 37 1/0、ガラス素材: Eガラス、公称化学組成: SiO₂ 52～56%、Al₂O₃ 12～16%、CaO 16～25%、MgO 0～6%、B₂O₃ 5～13%、Na₂O+K₂O 0～0.8%、公称单纖維径：9 μm、軟化温度：840°C以上) から必要量抜き出したモノフィラメント。

(I-5) ガラス無集束纖維集合体

日本板ガラス（株）製ガラスマット（商品タイプ名：サーフェスマットCF G 08、ガラス素材：Eガラス、公称化学組成：SiO₂ 52～56%、Al₂O₃ 12～16%、CaO 16～25%、MgO 0～6%、B₂O₃ 5～13%、Na₂O+K₂O 0～0.8%、公称単纖維径：9 μm、ガラスマット平均厚み：0.8 mm、軟化温度：840°C以上）を使用した。

(I-6) ガラス短纖維

セントラル硝子（株）製ショップドストランド（商品タイプ名：ECS12、ガラス素材：Eガラス、公称化学組成：SiO₂ 54.4%、Al₂O₃ 14.3%、CaO 21.3%、MgO 0.5%、B₂O₃ 7.6%、Na₂O+K₂O 0.5%、TiO₂ 0.3%、F₂ 0.6%、ストランド長 12 m、単纖維径：10～24 μm、軟化温度：840°C以上）を使用した。

〔乾式めつき材料M〕

乾式めつき材料として、下記の材料M-1～M-6の金属ターゲット材料とM-7～M-8のガス材料を使用した。

(M-1) スパッタリング用コバルトターゲット

市販のスパッタリング用コバルトターゲットを使用した。

(M-2) スパッタリング用銅ターゲット

市販のスパッタリング用銅ターゲットを使用した。

(M-3) スパッタリング用亜鉛ターゲット

市販のスパッタリング用亜鉛ターゲットを使用した。

(M-4) スパッタリング用チタンターゲット

市販のスパッタリング用チタンターゲットを使用した。

(M-5) スパッタリング用銀ターゲット

市販のスパッタリング用銀ターゲットを使用した。

(M-6) スパッタリング用ニッケルターゲット

市販のスパッタリング用ニッケルターゲットを使用した。

(M-7) アルゴンガス

太陽東洋酸素（株）製高純度アルゴンガス（製品番号：アルゴン01003）。

(M-8) 酸素ガス

太陽東洋酸素（株）製高純度酸素ガス（製品番号：酸素01003）。

[ゴム組成物G]

ゴム物品製造のゴム材料として、下記のゴム組成物G-1、G-2を使用した。

(G-1) 表1にG-1で示す配合の未加硫状態であるゴム組成物

5 (G-2) 表1にG-2で示す配合の未加硫状態であるゴム組成物

表1
(重量部)

	G-1	G-2
天然ゴム	80	100
スチレン-ブタジエン共重合ゴム	20	-
カーボンブラック ¹⁾	40	70
ステアリン酸	2	2
石油系軟化剤	10	8
パインタール	4	-
亜鉛華	5	8
老化防止剤：Nocrac 224 ²⁾	1.5	-
老化防止剤：Nocrac 6C ³⁾	-	1.5
加硫促進剤：Nocceler DM ⁴⁾	0.75	-
加硫促進剤：Nocceler D ⁵⁾	0.75	-
加硫促進剤：Nocceler MSA ⁶⁾	-	1
有機コバルト	-	1
硫黄	2.5	5

1) HAF (High Abrasion Furnace) カーボンブラック

2) Polymerized 2,2,4-Timethyl-1,2-dihydroquinoline ; 大内新興化学工業
(株) 製

10 3) N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine ; 大内新興化学工
業(株) 製

4) Dibenzothiazyldisulfide ; 大内新興化学工業(株) 製

5) Diphenylguanidine ; 大内新興化学工業(株) 製

6) N-Oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide ; 大内新興化学工業(株) 製

15

以下に、前記有機纖維材料の製造例を示す。

製造例1 (ポリエチレンテレフタレートモノフィラメント(F-1))

モノフィラメントのPET原料チップは、固有粘度0.6d1/gのもので、

これを240°C、真空中で固相重合を行い、所望のチップ固有粘度まで重合度を上げた。このチップを窒素雰囲気のホッパーからスクリュー式の溶融押出機に入れ、305°Cの紡糸温度で溶融させた後、ギヤポンプで一定量に保ちながら円形のノズルより押し出し、空気ギャップを通過させ、ノズルより70cm下方にある水冷浴で急冷固化させ、さらに水分を除去させてから、一旦ボビンに未延伸糸として巻き取る。この未延伸糸を、別ラインの延伸機で、サンプルにより延伸倍率を変えて全延伸倍率5.4～6.8倍の2段延伸を行った。加熱ヒーターとしては、1、2段延伸ともに非接触式の電気ヒーターを用いた。

製造例2（ポリエチレンテレフタレートマルチモノフィラメント（F-2））

10 製造例1のポリエチレンテレフタレートモノフィラメントを、撚り機を用い、撚り数25回/10cmで撚ることによりポリエチレンテレフタレートマルチモノフィラメントを得た。

製造例3（ポリビニルアルコールモノフィラメント（F-8））

15 ビニルアルコールユニットが81モル%、酢酸ビニルユニットが19モル%よりなり、重合度が600の鹼化度80モル%のPVAとジメチルスルホキシド（DMSO）を混合し、100 Torr以下の減圧窒素雰囲気で12時間、90°Cで加熱しながら攪拌溶解し、PVAが40%のDMSO溶液を調整した。この溶液を90°Cに設定した押出し機より直径0.55mmのノズルを通して押し出し、2°Cに保たれたアセトン/DMSO（重量比95/5）の混合液中で延伸し、その後、加熱アセトン中でDMSOを抽出除去し、80°C熱風乾燥機で乾燥し、PVA繊維を得た。得られた繊維の単纖維径は120μmであった。また、融点は191°Cであった。

製造例4（アクリルモノフィラメント（F-9））

25 アクリロニトリル95モル%とアクリル酸メチルエステル5モル%からなる重合体を60重量%塩化亜鉛濃厚水溶液に溶解し、9重量%の重合体溶液を得た。この溶液を25重量%の塩化亜鉛水溶液中に、孔径0.06mmで12000ホールのノズルを通して圧出し、水洗して脱溶媒中に2.5倍延伸し、乾燥後105°Cの飽和水蒸気中で5倍延伸して繊維特性が単纖維直径10μmのアクリルマルチフィラメントを得た。得られたマルチフィラメントからアクリルモノフィラメントを必要量抜き出した。

製造例5（ポリプロピレンモノフィラメント（F-10））

極限粘度 $[\eta]$ が 6.0 dL/g である、比較的高分子量のポリプロピレンを、
 1. 0 mm の紡糸ノズルを装着したプランジャー型押出機により 230°C の樹
 脂温度で押出した。この押出された溶融物を 80 cm のエアーギヤップ下で、
 5 25°C の空气中でドラフト比 $9:3$ でボビンに巻き取り原糸とした。なお、プロセス
 安定剤として、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ハイドロキシトルエン及び
 テトラキス [メチレン-3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ハイドロキシ
 フェニレン) プロピオネート] メタンを高分子量ポリプロピレンに対して 0.1
 重量%添加して使用した。この原糸を、2台のコデットロールを入れた延伸槽
 10 (長さ 50 cm) により一段延伸した。延伸条件は 150°C で 4.5 倍に延伸し
 た。上記のようにして得られたポリプロピレンモノフィラメントは、単糸 20 デシテックス であつた。

製造例6（ポリイミドモノフィラメント（F-11））

ポリイミド（三井東圧化学（株）製NEW-TPI）のチップを熱風乾燥機中
 15 250°C で 15 時間乾燥した。このチップを溶融し、48ホールの吐出孔を有す
 る紡糸口金から 60 g/min の吐出量で押出して、 1000 m/min の速度で巻取り、
 その途中の冷却固化した段階では油剤を付与して、纖度 540 デニール 、フィラ
 メント本数 48 本のマルチフィラメントを得た。得られたマルチフィラメントか
 らモノフィラメントを必要量抜き出した。

製造例7（ポリエーテルエーテルケトンモノフィラメント（F-13））

固有粘度が 0.96 dL/g のポリフェニレンエーテルエーテルケトン（VICTREX社製 PEEK）を 400°C で溶融後、径 2.5 mm の紡糸孔を有す
 る口金から 21 g/min の割合で吐出し、口金下に設けた雰囲気温度 150°C 、長
 さ 30 cm の加熱筒を通過させた後、温度 40°C 、水深 40 cm の温水バスを通
 25 して冷却し、 45 m/min の速度で捲き取った。この未延伸糸を、温度 325°C の
 非接触ヒーター（乾熱バス）中で 2.9 倍に延伸した後、同じく温度 325°C の
 非接触ヒーター（乾熱バス）で弛緩熱処理し、ボビンに捲き取った。得られたポ
 リエーテルエーテルケトンモノフィラメントは、単纖維径 0.4 mm であった。

以下に、ゴム補強用纖維の実施例を示す。

30 ゴム補強用纖維を非連続処理製造方法（実施例1～27及び比較例2～20）、

連続処理製造方法（実施例 28～30 及び比較例 21～23）で製造した。

なお、得られたゴム補強用纖維のコーティング層の膜厚と、コバルト金属の含有量は次のように測定した。

（コーティング層の膜厚測定）

5 ESCAにより深さ方向の元素組成比を測定し膜厚を求めた。

（コバルト金属含有量測定）

ESCAにより深さ方向の元素組成比を求めた。

実施例 1～25（非連続処理製造方法によるゴム補強用短纖維の製造）

マグネットロンスパッタリング装置を用い、この中のホルダー（纖維材料を引き揃えて定長に固定する治具）に表 2～5 に示す纖維材料を設置し、表 2～5 に示す導入ガスで、高周波 13.56 MHz、100 W で 5 分間減圧プラズマによるクリーニング処理を行った。

その後、表 2～5 に示す金属をターゲットとし、アルゴンガス導入量 18 ml / 分、酸素ガス導入量 1 ml / 分（実施例 2 及び 3 のみ）、直流投入電力 300

15 W でターゲットに電界を印加して、スパッタリング処理し、ゴム補強用有機纖維を製造した。

なお、皮膜形成処理は 1 分間を乾式めっき処理後、今までターゲットとは反対側となっていた纖維表面がターゲット側になるようにホルダーを 180 °C 回転させて、さらに 1 分間乾式めっきすることにより、纖維表面にまんべんなく皮膜が形成されるように処理した。表 2～5 に纖維表面に形成したコーティング層の膜厚（最大厚、最小厚）及び金属量 (atm%) を示す。

得られたゴム補強用有機纖維を、長さ 9 mm に切断し、ゴム補強用短纖維とした。

比較例 1（ゴム補強用短纖維の製造）

25 コーティング層を形成することなく前記有機纖維材料（F-3）を、長さ 9 m m に切断し、ゴム補強用短纖維とした。

比較例 2～18（ゴム補強用短纖維の製造）

マグネットロンスパッタリング装置を用い、この中のホルダー（纖維材料を引き揃えて定長に固定する治具）に表 2～4 に示す纖維材料を設置し、表 2～4 に示す導入ガスで、高周波 13.56 MHz、100 W で 5 分間減圧プラズマによる

クリーニング処理を行った。

その後、長さ 9 mm に切断し、ゴム補強用短纖維とした。

実施例 2 6 (無集束纖維集合体からのゴム補強用短纖維の製造)

マグнетロンスパッタリング装置を用い、この中のホルダー（纖維集合体材料 5 を引き揃えて定長に固定する治具）に (I-5) のガラスマットを設置し、表 5 に示す導入ガスで、高周波 13.56 MHz、100 W で 5 分間減圧プラズマによるクリーニング処理を行った。その後、表 5 に示す金属をターゲットとし、アルゴンガス導入量 18 ml / 分、直流投入電力 300 W でターゲットに電界を印加して、4 分間スパッタリング処理し、ゴム補強用無機纖維を製造した。このときの乾式めっきで形成されたコーティング厚は、纖維集合体表面フィラメントは最大厚 1520 Å であり、纖維集合体裏面のフィラメントは最大厚 1498 Å であった。
10

またこの乾式めっき処理時に、纖維集合体の表面位置と、纖維集合体の裏面で纖維集合体を透過しためっき粒子により乾式めっきされる位置にフィルムを配置 15 した。このとき、フィルムがめっきされる面は纖維集合体から 1 mm 以上離れないようにした。このときの纖維集合体の表面に配置したフィルムのめっき最大厚みが 1570 Å であり、裏面に配置したフィルムのめっきの最大厚みが 1520 Å で、最小厚みが 272 Å であった。

この、皮膜形成処理は 1 分間の乾式めっき処理後、今までターゲットとは反対側となっていた纖維表面がターゲット側になるようにホルダーを 180 ° 回転させて、さらに 4 分間乾式めっきすることにより、纖維両面からまんべんなく皮膜が形成されるように処理した。表 5 に纖維表面に形成したコーティング層の膜厚（最大厚、最小厚）を示す。
20

その後、得られたゴム補強用纖維集合体を、長さ 9 mm に切断し、ゴム補強用 25 短纖維とした。

比較例 1 9 (無集束纖維集合体からのゴム補強用短纖維の製造)

マグネットロンスパッタリング装置を用い、この中のホルダー（纖維集合体材料 30 を引き揃えて定長に固定する治具）に (I-5) のガラスマットを設置し、表 5 に示す導入ガスで、高周波 13.56 MHz、100 W で 5 分間減圧プラズマによるクリーニング処理を行った。

その後、得られたゴム補強用纖維集合体を、長さ 9 mm に切断し、ゴム補強用短纖維とした。

実施例 27 (短纖維材料からのゴム補強用短纖維の製造)

マグネットロンスパッタリング装置を用い、この中に設置した試料皿に (I -

5) の短纖維材料をとり、表 5 に示す導入ガスで、高周波 13.56 MHz、100 W で 5 分間減圧プラズマによるクリーニング処理を行った。このクリーニング処理では短纖維材料を入れた試料皿を振動させて、試料皿内で短纖維材料を運動させることで、短纖維材料の表面がまんべんなくクリーニング処理されるようにした。その後、表 5 に示す金属をターゲットとし、アルゴンガス導入量 18 m¹⁰ 1 / 分、直流投入電力 300 W でターゲットに電界を印加してスパッタリング処理し、ゴム補強用無機纖維を製造した。なお、スパッタリング処理でも短纖維材料を入れた試料皿を振動させて試料皿内の短纖維材料を運動させながら、2 分間乾式めっきすることにより、短纖維材料の表面にまんべんなく皮膜を形成した。表 5 に纖維表面に形成したコーティング層の膜厚（最大厚、最小厚）を示す。

比較例 20 (短纖維材料からのゴム補強用短纖維の製造)

マグネットロンスパッタリング装置を用い、この中に設置した試料皿に (I -

6) の短纖維材料をとり、表 5 に示す導入ガスで、高周波 13.56 MHz、100 W で 5 分間減圧プラズマによるクリーニング処理を行った。このクリーニング処理では短纖維材料を入れた試料皿を振動させて、試料皿内で短纖維材料を運動させることで、短纖維材料の表面がまんべんなくクリーニング処理されるようにした。

実施例 28～29 (連続処理製造方法によるゴム補強用ポリエステルコードの製造)

まず、図 1 に示すように、減圧下へ徐々に排気を行う差動排気方式により連続的にプラズマ表面処理する装置 1、差動排気方式により連続的に乾式めっき表面処理する装置 2、複数ロールからなりコードの走行速度調節できる装置 3 及び 4、長尺の纖維材料をロール状に巻き上げたロールの巻出部 5、ロール巻取部 6 を配置し、巻きロールをセットした。

次に、被処理体である、表 6 に示す有機纖維材料の巻ロールを、ロール巻き出し部 5 にセットし、コードの走行速度調節装置 3 → プラズマ表面処理装置 1 → 乾

式めっき装置 2 → コードの走行速度調節装置 4 → ロール巻取部 6 の順で通し、ロール巻取部 6 に固定した。このとき、巻きロールに有機纖維材料 3 本を並列に配置した（図 2 参照）。

また、有機纖維材料を配置後、有機纖維材料 3 本が互いに混線せず、0.5 m
5 m 以上の間隔において配列されるように、櫛状のガイド 7 を並列した有機纖維材料に櫛通しするように配置した。この櫛状のガイド 7 は、走行速度調節装置 3 と
プラズマ表面処理装置 1 の間、プラズマ表面処理装置 1 と乾式めっき装置 2 の間、
乾式めっき装置 2 と走行速度調節装置 4 の間に設けると好ましい。また、ロール
巻き出し部 5 と走行速度調節装置 3 の間、走行速度調節装置 4 とロール巻取部 6
10 の間に適宜設けてコードが各装置内で混線しないようにした。

有機纖維材料の処理速度は、コードの走行速度調節装置 4 で、速度 2 m/分となるようにし、また、コード処理時の張力が、コード 1 本あたり 900 g ± 10 g となるようにコードの走行速度調節装置 3 の速度を調節した。

プラズマ表面処理装置 1 は、図 3 に示すように、有機纖維材料の導入口及び排
15 出口とガス導入口 8 及び排気口 9 を備えた処理容器内に、一対の対向電極を配設したものである。前記対向電極の間に並列した有機纖維材料を連続的に走行させ
るよう調節し、処理容器内を排気とともに、有機纖維材料の導入口及び排出口
での減圧下へ徐々に排気を行う差動排気を行った。次に、プラズマ放電しうる条件
20 まで減圧させた後、前記対向電極間に電界を印加することにより減圧酸素プラ
ズマを発生させ連続的に纖維材料の表面エッチング処理を行った。

プラズマ処理によるエッティングの条件としては、ガス導入口 8 への酸素ガス導入及びガス排出口 9 からのガス排気により酸素下 13.3 Pa に調節した。対向電極は平行平板型（電極幅 30 mm × 長さ 500 mm）構造で、電極間の距離を 30 mm として、走行中の纖維材料が触れないように設置した。また、対向電極間に印加する電界は高周波 13.56 MHz、電力 300 W とした。

図 4 に示すように、乾式めっき処理装置 2 は、減圧下へ徐々に排気を行う差動排気方式によりプラズマ放電しうる条件まで減圧でき、有機纖維材料の導入口及び排出口とガス導入口 11 及び排気口 12 を備えた処理容器内に 2 対の対向電極とコバルトターゲットからなるマグネットロンスペッタ装置が配設されたものである。前記対向電極およびコバルトターゲットの間に並列した有機纖維材料を連續

的に走行させ、アルゴンおよび酸素混合ガス雰囲気の減圧下、前記マグнетロンスパッタ装置に電界を印加することにより乾式めっき処理を実施してゴム補強用ポリエステルモノフィラメントコードを製造した。このとき 2 対のマグネットロンスパッタ装置のコバルトターゲットが、並列して走行する有機纖維材料に対して 5 対向した方向に配置して、有機纖維材料の両面からスパッタ粒子がスパッタリングされるように行つた。

乾式めっき処理の条件としては、ガス導入口 1 1 から、アルゴンと酸素の混合ガス（ガス比はアルゴン／酸素 = 18 / 1）を導入することで、アルゴン及び酸素混合ガス雰囲気下とし、差動排気及びガス排出口 1 2 からのガス排気により 0. 10 7 Pa に調節した。対向電極およびコバルトターゲットは平行平板型（電極およびターゲット幅 100 mm × 長さ 500 mm）構造で、電極とターゲット間の距離を 50 mm として、走行中の纖維材料が触れないように設置した。また、対向電極間に印加する電界は直流で投入電力 300 W とした。

実施例 30（連続処理製造方法によるゴム補強用有機纖維の製造）

15 実施例 28 のゴム補強用短纖維 3 本を、撚り機を用いて 25 回 / 10 cm の撚り数で撚り、撚りコードに加工した。

比較例 21～23（ゴム補強用ポリエステルモノフィラメントコードの製造）

実施例 28～29において、表 6 に示す有機纖維材料に乾式めっき処理を行わなかったこと以外は同様にしてゴム補強用ポリエステルモノフィラメントコード 20 を製造した。

比較例 24（RFL 液で接着処理したゴム補強用有機纖維の製造）

従来の RFL 液により接着処理したゴム補強用有機纖維を下記方法で製造した。接着剤処理は、ディップ液を調製し、リッヅラー社製コード処理機を用いて行った。

25 ディップ液の成分組成は、レゾルシン 14. 9 重量部、ホルムアルデヒド 37 モル%水溶液 19. 0 重量部、水酸化ナトリウム 10 モル%水溶液 18. 2 重量部、ビニルビリジンラテックス（日本合成ゴム（株）製ラテックス；JSR 06 50）190. 5 重量部、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス（日本合成ゴム（株）製ラテックス；JSR 2108）195. 4 重量部、軟水 562. 0 30 重量部の 1000. 0 重量部であった。

このディップ液の調製は、軟水 372.5 g にレゾルシンを溶解させた後、水酸化ナトリウム 10 モル%水溶液を攪拌しながら添加し、さらにホルムアルデヒド 37 モル%水溶液を添加し、25 °Cで6時間熟成させ、これをA液とした。一方、軟水 189.5 g にラテックスを添加し、混合した液をB液とし、このB液に上記A液を加え、さらに25 °Cで24時間熟成させて、従来のRFLディップ液を調製した。このディップ液のRFLは 16 重量%、固体分含量 18 重量%、また VP / (VP + SBR) は 7.5 重量% であった。

このディップ液中に有機纖維材料を浸漬させ、乾燥ゾーン 150 °C、第1、第2キュアリングゾーン各 220 ~ 250 °C 温度下で、各 120、40、40 秒の露出時間の処理を行いゴム補強用有機纖維を製造した。2.25 g / D 時の中間伸度は 4 % を目標として、最終ゾーンの張力を 0.85 kg としたが、他のゾーンは 0.4 ~ 1.7 kg の範囲で調整した。

次に、実施例 1 ~ 30 及び比較例 1 ~ 24 のゴム補強用纖維について、以下に示す各種評価を行った。

15 (1) ゴム補強用短纖維の接着力評価（実施例 1 ~ 27 及び比較例 1 ~ 20）

実施例 1 ~ 27 及び比較例 1 ~ 20 の短纖維を、未加硫状態のゴム組成物 (G-2) とバンバリーで混練りし、ロールシーティングの後、155 °C × 20 分、20 kg f / cm² の加圧下で加硫した。加硫物を室温まで冷却後、シーティングで短纖維が配向した方向と垂直になるよう、DIN 3 号でダンベルに打ち抜いた。

このダンベルのサンプルを、一軸疲労試験機で、30 Hz で 200 % の延伸で 1000 回疲労させた後、再度 200 % に延伸して、金具で固定する。次に、走査型電子顕微鏡で、このサンプルがダンベル打ち抜きで切断された面を観察し、この切断面のゴムと短纖維の界面との剥離状態を、ゴム 200 % 延伸時のゴムと纖維間の接着力として以下の基準で評価し、その結果を表 2 ~ 5 に示した。

A : 剥離無し又はほとんど無し

B : 剥離少し有り

C : 剥離有り又は剥離により破断

30 (2) ビードフィラーにゴム補強用有機短纖維を適用したタイヤ耐久性評価（実施例 2 及び比較例 1）

実施例 2 及び比較例 1 の短纖維を、未加硫状態のゴム組成物 (G-2) とバンバリーで混練り後、ロールシーティングした短纖維配合ゴムを作成した。この短纖維配合ゴムをビードフィラー 14 に適用し、図 5 に示すような、ベルト層として 2 プライのスチールコード層と、カーカス層として 1670D/2 のポリエチレンテレフタレート撚りコード（有機纖維材料 F-4 を RFL 液で接着処理したコード）からなる層の 1 プライを備えた空気入りラジアルタイヤ 10 を作成した。
5 タイヤサイズは全て 165/70R13 であり、短纖維の配向方向 15 は、ビードワイヤー 13 に平行（ラジアルと垂直方向）である。

なお、空気入りラジアルタイヤ 10 は、ビードフィラー 14 での短纖維とゴムの接着耐久性を評価するために、ビードフィラー 14 が走行時の歪応力入力で破壊するよう、カーカスプライの端部がビードフィラー 14 に近接するよう配置した。
10

このタイヤ 10 について、JIS D 4230 の 5.3.1 の方法でリム組を行い、同 5.3.2 の試験装置を用い、同 5.3.3 の試験方法で、第 3 段階
15 終了後も連続して、24 時間ごとに荷重を 10%ずつ増加させ、タイヤが破壊するまでの総走行距離を測定し、比較例 1 の走行距離を 100 とした指数表示をタイヤ耐久性として表 2 に示す。また、タイヤが破壊した箇所を、デジタルマイクロスコープ（株式会社キーエンス製 VH6300）で観察し、以下の基準でタイヤ耐久時のビードフィラーの短纖維接着性を評価した結果を表 2 に示す。
20

A : ビードフィラーのゴム纖維複合体で、短纖維とゴム間の剥離がない又は殆どない

B : ビードフィラーのゴム纖維複合体で、短纖維とゴム間の剥離有り又は剥離により破断

(3) ゴム補強用ポリエステルコードの剥離接着力評価（実施例 28～30 及び
25 比較例 21～23）

ゴム補強用ポリエステルコードを未加硫状態のゴム組成物に埋め込み、15
5°C、20 kgf/cm² の加圧下で 20 分間加硫し、室温まで冷却後、コード
を堀り起こし、30 cm/分の速度でコードを加硫物から剥離する時の抗力を 2
5 ± 1 °C の室内雰囲気温度で測定し、これを加硫後のゴムとコードの剥離接着力
30 とした。この結果を表 6 に示す。

(4) ゴム補強用ポリエステルモノフィラメントコードの纖維特性（実施例 2 8 及び比較例 2 4）

実施例 2 8 及び比較例 2 4 のゴム補強用ポリエステルモノフィラメントコードについて、下記 (i) ~ (vii) の纖維特性を調べた。ただし、微細構造解析には 5 乾式めっきの代わりにターゲットなしのプラズマ処理のみ行ったコードを使用した。これらの特性及び性能評価の結果を表 6 と 7 に示す。

(i) 固有粘度 (IV) 測定

溶媒に p - クロロフェノール / テトラクロロエタン (3 : 1) 混合溶媒を使い、 30 °C にてスコット社製自動 IV 測定装置を使い測定した。

10 (ii) 複屈折 Δn 測定

カールツァイス社製の干渉顕微鏡を用いて、日本地科学社製の屈折率調製液に浸漬したサンプルの纖維軸方向屈折率と垂直方向屈折率を測定し、減算することにより求めた。なお、室温における浸漬液の屈折率はアタゴ社製 4 T 型アッベ屈折計を用いて測定した。

15 (iii) 結晶領域配向度測定

理学電機社の広角 X 線回析装置及びソフトを用いて測定した。 (010) 面について β 角 0 ~ 360 度までスキャンして得られるピークの積分幅を算出し、下記式にて結晶配向度を求めた。

$$\text{結晶配向度} = 1 - \sum (\text{積分幅}) / 360$$

20 (iv) 密度測定

25 °C に保たれた四塩化炭素 / n - ヘプタン混合溶媒系の密度勾配管を使用し、サンプルと密度既知のガラスフロートとを投入後 24 時間静置し、測定した。

(v) 強度及び初期弾性率測定

JIS L 1017-1995 に準じ、島津製作所社製オートグラフにより、 25 25 °C ± 2 °C の室温条件下で一定速度で引張り、コード切断時の荷重を求め、上記にて測定した纖度で除すことにより、コード強度を求めた。また、 S S カーブの初期立ち上がりの傾きから初期弾性率を求めた。

(5) カーカスプライコードにゴム補強用ポリエステルコードを適用したタイヤの高荷重ドラム耐久性（実施例 2 8 ~ 30 及び比較例 2 1、 2 2、 2 4）

30 図 6 に示すような、トレッド部 21 と、トレッド部 21 の両側で連なる一対の

サイド部19と、サイド部19の内側にそれぞれ形成されたビード部16とを備え、タイヤの半径方向にカーカスプライコード18Aを配列してなるカーカスプライ18とカーカスプライ18を取り巻き、トレッド部21の内側に埋没されたベルト層20とで補強された空気入りラジアルタイヤ30を用いて、実施例28～30及び比較例21、22、24のゴム補強用ポリエステルコードをカーカスプライコード18Aに適用した。タイヤサイズは全て195/65R14であり、カーカスプライコード18Aの打込数は全て同一である。

試作タイヤを25°C±2°Cの室内中でJIS規格の最大空気圧に調整した後、24時間放置後、空気圧の再調整を行い、JIS規格の最大荷重の2倍荷重をタイヤに負荷し、直径約1.7mのドラム上で60km/時の速度で、故障発生時までの走行距離を測定し高荷重ドラム耐久性とした。なお、本試験実施にあたって3万kmまで走行させた。その結果を表5に示す。結果は、距離を100とし、完走したタイヤは100として、故障を起こしたものについては、故障時の走行距離を指数化して示した。

15 (6) ゴム補強用ポリエステルモノフィラメントコード同士の粘着力評価（実施例28及び比較例24）

実施例28及び比較例24のコードを、図7に示すようにパッキングした後、面圧50gf/cm²となるように荷重をかけて5時間静置した。このとき、荷重がかかったときにパッキングが崩れないよう、モールドのような成型容器に前記パッキングを入れて荷重をかけた。その後、コードを堀り起こし、30cm/分の速度でコード同士を剥離する時の抗力を25±1°Cの室内雰囲気温度で測定し、モノフィラメントコード間の粘着力とした。この結果を表6と7に示した。

表2

繊維材料	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
材質	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル
種類	F-3	F-3	F-3	F-3	F-3
単纖維径(μm)	103	103	103	103	103
プラズマクリーニング					
処理の有無	なし	あり	あり	あり	あり
導入ガス	-	酸素	酸素	アルゴン	酸素
高周波数(MHz)	-	13.56	13.56	13.56	13.56

電力 (W)	-	100	100	100	100
乾式めっき					
処理の有無	なし	あり	あり	あり	あり
金属ターゲット材質	-	Co	Co	Co	Cu
種類	-	M-1	M-1	M-1	M-2
アルゴンガス導入量 (ml/min)	-	18	18	18	18
酸素ガス導入量 (ml/min)	-	-	1	1	-
高周波数 (MHz)	-	13.56	13.56	13.56	13.56
電力 (W)	-	300	300	300	300
コーティング層					
厚さ (Å) 最大厚	-	403	397	414	386
最小厚	-	205	260	221	195
金属含量 (atm %)	-	50	43	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果					
ゴム 200%延伸時でのゴムと繊維間の接着力	C	A	A	B	A
タイヤ耐久性	100	-	230	-	-
ビードフィラーゴムー短纖維接着性	B	-	A	-	-

表 2 (続き)

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
纖維材料				
材質	ポリエチル	ポリエチル	ポリエチル	ポリエチル
種類	F-3	F-3	F-3	F-3
単纖維径 (μm)	103	103	103	103
プラズマクリーニング				
処理の有無	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数 (MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56
電力 (W)	100	100	100	100
乾式めっき				
処理の有無	あり	あり	あり	あり
金属ターゲット材質	亜鉛	チタン	銀	ニッケル
種類	M-3	M-4	M-5	M-6
アルゴンガス導入量 (ml/min)	18	18	18	18
酸素ガス導入量 (ml/min)	-	-	-	-
高周波数 (MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56
電力 (W)	300	300	300	300
コーティング層				
厚さ (Å) 最大厚	403	392	405	416
最小厚	284	265	272	257
金属量 (atm %)	-	-	-	-

ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果				
ゴム 200%延伸時でのゴムと繊維間の接着力	A	A	A	A
タイヤ耐久性	-	-	-	-
ビードフィラーゴムー短纖維接着性	-	-	-	-

表2 (続き)

	比較例 2	実施例 9	比較例 3	実施例 10
纖維材料				
材質	ポリアリレート	ポリアリレート	ナイロン	ナイロン
種類	F-5	F-5	F-6	F-6
単纖維径(μm)	45	45	125	125
プラズマクリーニング				
処理の有無	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数(MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56
電力(W)	100	100	100	100
乾式めっき				
処理の有無	なし	あり	なし	あり
金属ターゲット材質	-	コバルト	-	コバルト
種類	-	M-1	-	M-1
アルゴンガス導入量(ml/min)	-	18	-	18
酸素ガス導入量(ml/min)	-	-	-	-
高周波数(MHz)	-	13.56	-	13.56
電力(W)	-	300	-	300
コーティング層				
厚さ(Å) 最大厚	-	425	-	411
最小厚	-	253	-	239
金属含量(atm %)	-	-	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果				
ゴム 200%延伸時でのゴムと繊維間の接着力	C	A	C	A
タイヤ耐久性	-	-	-	-
ビードフィラーゴムー短纖維接着性	-	-	-	-

表 3

	比較例 4	実施例11	比較例 5	実施例12
繊維材料				
材質	アラミド	アラミド	ポリビニルアルコール	ポリビニルアルコール
種類	F-7	F-7	F-8	F-8
単纖維径(μm)	100	100	120	120
プラズマクリーニング				
処理の有無	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数(MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56
電力(W)	100	100	100	100
乾式めっき				
処理の有無	なし	あり	なし	あり
金属ターゲット材質	-	コバルト	-	コバルト
種類	-	M-1	-	M-1
アルゴンガス導入量(ml/min)	-	18	-	18
酸素ガス導入量(ml/min)	-	-	-	-
高周波数(MHz)	-	13.56	-	13.56
電力(W)	-	300	-	300
コーティング層				
厚さ(Å) 最大厚	-	422	-	411
最小厚	-	231	-	285
金属含量(atm %)	-	-	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果				
ゴム 200%延伸時でのゴムと繊維間の接着力	C	A	C	A

表 3 (続き)

	比較例 6	実施例13	比較例 7	実施例14
繊維材料				
材質	ポリアクリロニトリル	ポリアクリロニトリル	ポリプロピレン	ポリプロピレン
種類	F-9	F-9	F-10	F-10
単纖維径(μm)	10	10	53	53
プラズマクリーニング				
処理の有無	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数(MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56
電力(W)	100	100	100	100
乾式めっき				
処理の有無	なし	あり	なし	あり
金属ターゲット材質	-	コバルト	-	コバルト
種類	-	M-1	-	M-1
アルゴンガス導入量(ml/min)	-	18	-	18

酸素ガス導入量 (ml/min)	-	-	-	-
高周波数 (MHz)	-	13.56	-	13.56
電力 (W)	-	300	-	300
コーティング層				
厚さ (Å) 最大厚	-	433	-	406
最小厚	-	274	-	256
金属含量 (atm %)	-	-	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果				
ゴム 200%延伸時のゴムと繊維間の接着力	C	A	C	A

表3 (続き)

	比較例8	実施例15	比較例9	実施例16
繊維材料				
材質	ポリイミド	ポリイミド	ポリサルファイト	ポリサルファイト
種類	F-11	F-11	F-12	F-12
単纖維径(μm)	31	31	19	19
プラズマクリーニング				
処理の有無	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数 (MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56
電力 (W)	100	100	100	100
乾式めっき				
処理の有無	なし	あり	なし	あり
金属ターゲット材質	-	コバルト	-	コバルト
種類	-	M-1	-	M-1
アルゴンガス導入量 (ml/min)	-	18	-	18
酸素ガス導入量 (ml/min)	-	-	-	-
高周波数 (MHz)	-	13.56	-	13.56
電力 (W)	-	300	-	300
コーティング層				
厚さ (Å) 最大厚	-	429	-	425
最小厚	-	222	-	239
金属含量 (atm %)	-	-	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果				
ゴム 200%延伸時のゴムと繊維間の接着力	C	A	C	A

表 4

	比較例10	実施例17	比較例11	実施例18	比較例12
繊維材料					
材質	ポリエーテル	ポリエーテル	ポリベンズ ^a アゾール	ポリベンズ ^a アゾール	フェノール
種類	F-13	F-13	F-14	F-14	F-15
単繊維径(μm)	200	200	11	11	33
プラズマクリーニング					
処理の有無	あり	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数(MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56	13.56
電力(W)	100	100	100	100	100
乾式めっき					
処理の有無	なし	あり	なし	あり	なし
金属ターゲット材質	-	コバルト	-	コバルト	-
種類	-	M-1	-	M-1	-
アルゴンガス導入量(ml/min)	-	18	-	18	-
酸素ガス導入量(ml/min)	-	-	-	-	-
高周波数(MHz)	-	13.56	-	13.56	-
電力(W)	-	300	-	300	-
コーティング層					
厚さ(Å) 最大厚	-	410	-	452	-
最小厚	-	262	-	244	-
金属含量(atm %)	-	-	-	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果					
ゴム 200%延伸時でのゴムと 繊維間の接着力	C	A	C	A	C

表 4 (続き)

	実施例19	比較例13	実施例20	比較例14	実施例21
繊維材料					
材質	フェノール	ビスコース	ビスコース	溶剤紡糸 セルロース	溶剤紡糸 セルロース
種類	F-15	F-16	F-16	F-17	F-17
単繊維径(μm)	33	12	12	10	10
プラズマクリーニング					
処理の有無	あり	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数(MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56	13.56
電力(W)	100	100	100	100	100
乾式めっき					
処理の有無	あり	なし	あり	なし	あり
金属ターゲット材質	コバルト	-	コバルト	-	コバルト
種類	M-1	-	M-1	-	M-1

アルゴンガス導入量 (ml/min)	18	-	18	-	18
酸素ガス導入量 (ml/min)	-	-	-	-	-
高周波数 (MHz)	13.56	-	13.56	-	13.56
電力 (W)	300	-	300	-	300
コーティング層					
厚さ (Å) 最大厚	428	-	418	-	398
最小厚	251	-	216	-	257
金属含量 (atm %)	-	-	-	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果					
ゴム 200%延伸時でのゴムと 繊維間の接着力	A	C	A	C	A

表 5

	比較例15	実施例22	比較例16	実施例23
継維材料				
材質	カーボン	カーボン	アルミナ	アルミ
種類	I-1	I-1	I-2	I-2
単纖維径 (μm)	17	17	11	11
プラズマクリーニング				
処理の有無	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数 (MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56
電力 (W)	100	100	100	100
乾式めっき				
処理の有無	なし	あり	なし	あり
金属ターゲット材質	-	コバルト	-	コバルト
種類	-	M-1	-	M-1
アルゴンガス導入量 (ml/min)	-	18	-	18
酸素ガス導入量 (ml/min)	-	-	-	-
高周波数 (MHz)	-	13.56	-	13.56
電力 (W)	-	300	-	300
コーティング層				
厚さ (Å) 最大厚	-	412	-	495
最小厚	-	263	-	208
金属含量 (atm %)	-	-	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果				
ゴム 200%延伸時でのゴムと 繊維間の接着力	C	A	C	A

表5 (続き)

	比較例17	実施例24	比較例18	実施例25
繊維材料				
材質	チラス	チラス	ガラス	ガラス
種類	I-3	I-3	I-4	I-4
単纖維径(μm)	8.5	8.5	9	9
プラズマクリーニング				
処理の有無	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数(MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56
電力(W)	100	100	100	100
乾式めつき				
処理の有無	なし	あり	なし	あり
金属ターゲット材質	-	コバルト	-	コバルト
種類	-	M-1	-	M-1
アルゴンガス導入量(ml/min)	-	18	-	18
酸素ガス導入量(ml/min)	-	-	-	-
高周波数(MHz)	-	13.56	-	13.56
電力(W)	-	300	-	300
コーティング層				
厚さ(Å) 最大厚	-	424	-	405
最小厚	-	223	-	230
金属含量(atm %)	-	-	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果				
ゴム 200%延伸時でのゴムと 纖維間の接着力	C	A	C	A

表5 (続き)

	比較例19	実施例26	比較例20	実施例27
繊維材料				
材質	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
種類	I-5	I-5	I-6	I-6
単纖維径(μm)	9	9	10~24	10~24
プラズマクリーニング				
処理の有無	あり	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素	酸素
高周波数(MHz)	13.56	13.56	13.56	13.56
電力(W)	100	100	100	100
乾式めつき				
処理の有無	なし	あり	なし	あり
金属ターゲット材質	-	コバルト	-	コバルト
種類	-	M-1	-	M-1
アルゴンガス導入量(ml/min)	-	18	-	18
酸素ガス導入量(ml/min)	-	-	-	-

高周波数 (MHz)	-	13.56	-	13.56
電力 (W)	-	300	-	300
コーティング層				
厚さ (Å) 最大厚	-	2830	-	512
最小厚	-	16	-	138
金属含量 (atm %)	-	-	-	-
ゴム組成物	G-2	G-2	G-2	G-2
評価結果				
ゴム 200%延伸時のゴムと 繊維間の接着力	C	A	C	A

表 6

	比較例21	比較例22	比較例23
繊維材料			
材質	ポリエチル	ポリエチル	ポリエチル
種類	F-1	F-2	F-4
繊維の形態	モノフィラメントコード	撚りコート	撚りコート
フィラメント本数	1	3	760
プラズマクリーニング			
処理の有無	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素
乾式めっき			
処理の有無	なし	なし	なし
金属ターゲット材質	-	-	-
種類	-	-	-
アルゴンガス導入量 (ml/min)	-	-	-
酸素ガス導入量 (ml/min)	-	-	-
コーティング層			
厚さ (Å) 最大厚	-	-	-
最小厚	-	-	-
コーティング処理後の繊維特性			
固有粘度 (IV)	-	-	-
複屈折 Δn	-	-	-
結晶配向度	-	-	-
密度 (g/cm³)	-	-	-
強度 (g/dtex)	-	-	-
初期弾性率 (g/dtex)	-	-	-
撚り合わせ加工とコーティング工程との前後関係	-	-	-
ゴム組成物	G-1	G-1	G-1
評価結果			
加硫後のゴムとコードの剥離接着力 (N/本)	0.9	1.8	1.2
モノフィラメントコード間の粘着力 (N/本)	-	-	-
高荷重ドラム耐久性 (km)	初期故障	初期故障	初期故障

表 6 (続き)

	実施例28	実施例29	実施例30
繊維材料			
材質	ポリエスチル	ポリエスチル	ポリエスチル
種類	F-1	F-2	F-1
繊維の形態	モノフィラメントコート*	撚りコート*	撚りコート*
フィラメント本数	1	3	3
プラズマクリーニング			
処理の有無	あり	あり	あり
導入ガス	酸素	酸素	酸素
乾式めつき			
処理の有無	あり	あり	あり
金属ターゲット材質	コバルト	コバルト	コバルト
種類	M-1	M-1	M-1
アルゴンガス導入量 (ml/min)	18	18	18
酸素ガス導入量 (ml/min)	1	1	1
コーティング層			
厚さ (Å) 最大厚	386	410	386
最小厚	320	180	320
コーティング処理後の繊維特性			
固有粘度 (IV)	0.89	-	0.89
複屈折 Δn	0.187	-	0.187
結晶配向度	0.936	-	0.936
密度 (g/cm³)	1.403	-	1.403
強度 (g/dtex)	6.03	-	6.03
初期弾性率 (g/dtex)	74.7	-	74.7
撚り合わせ加工とコーティング工程との前後関係	-	コーティング前	コーティング後
ゴム組成物	G-1	G-1	G-1
評価結果			
加硫後のゴムとコードの剥離接着力 (N/本)	20.9	31.1	38.7
モノフィラメントコード間の粘着力 (N/本)	0.01以下	-	-
高荷重ドラム耐久性 (km)	100	92	100

表 7

	比較例24
繊維材料	
材質	ポリエスチル
種類	F-1
繊維の形態	モノフィラメントコート*
フィラメント本数	1
接着処理による接着処理	
処理の有無	あり
繊維特性	

固有粘度 (IV)	0.9
複屈折 Δn	0.187
結晶配向度	0.937
密度 (g/cm ³)	1.404
強度 (g/dtex)	6.21
初期弾性率 (g/dtex)	73.8
接着処理後の擦り合わせ加工	なし
ゴム組成物	G-1
評価結果	
加硫後のゴムとコードの剥離接着力 (N/本)	18.7
モノフィラメントコード間の粘着力 (N/本)	0.22
高荷重ドラム耐久性 (km)	59

表 2～5 に示したように、ゴム補強用短纖維を使用した実施例 1～27 の方が比較例 1～20 よりゴム 200% 延伸時のゴムと纖維間の接着力が強く、表 6～7 に示したように、ゴム補強用ポリエステルモノフィラメントコードを使用した実施例 28～30 の方が比較例 21～24 より加硫後のゴムとコードの剥離接着力が強いことから、コーティング層を設けた方が接着力が優れることが分かる。

また、実施例 28 の方が比較例 24 よりモノフィラメントコードの粘着性が小さく、コーティング層を設けた方が従来のディッピングによる接着処理を施した有機纖維材料よりもべた付きが小さく、加硫後のゴムとコードの剥離接着力が高く、高荷重ドラム耐久性が優れることが分かる。

実施例 1 と 4 より、プラズマクリーニングにおけるガス雰囲気がアルゴンより酸素の方が纖維表面の不純物のクリーニング効果が高いため、接着力が強く、より好ましいことが分かる。

また、実施例 28、29 及び比較例 21、24 は、コードの総デシテックス数 (フィラメント合計の纖度) が 3340 デシテックスであるが、モノフィラメントである (F-1) を使用した実施例 28、比較例 21 と、フィラメント 10 本以上である (F-4) 比較例 23 を比較すると、コーティング層を設けた実施例 28 の方が接着力が優れているが、接着力の向上度に差があり、モノフィラメントコードでは 20.0 N/本向上し、フィラメント 760 本の擦りコードは 1.2 N/本であることより、乾式めっきによるコーティング層はフィラメント数 10 本以下の有機纖維材料を処理する方が、接着力の向上効果が高いことが分かる。

産業上の利用の可能性

以上詳細に説明したように、本発明の製造方法により得られたゴム補強用繊維は、ゴム補強用の繊維とゴム成分が強固に接着し、ゴム中での耐疲労性及び耐久性に優れる。このため、本発明のゴム補強用繊維はゴム物品に適し、特に空気入りタイヤのカーカスプライコードやビードフィラーに適している。

請 求 の 範 囲

- 1 有機纖維あるいは非金属無機化合物からなる無機纖維に、コバルト、亜鉛、銅、チタン、銀、ニッケル、及び前記金属の化合物からなる群から選ばれる少な
5 くとも一種の金属及び／又は金属化合物を含有する厚さ $10\text{ \AA} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ のコーティング層が設けられていることを特徴とするゴム補強用纖維。
- 2 前記コーティング層が、金属コバルト及び／又は酸化コバルトを、コバルト元素として 5 重量%以上含有することを特徴とする請求項 1 記載のゴム補強用纖維。
- 10 3 前記コーティング層が、金属コバルト及び／又は酸化コバルトを、コバルト元素として 20 重量%以上含有することを特徴とする請求項 1 記載のゴム補強用纖維。
- 4 前記コーティング層が、金属コバルト及び／又は酸化コバルトを、コバルト元素として 50 重量%以上含有することを特徴とする請求項 1 記載のゴム補強用
15 纖維。
- 5 前記有機纖維あるいは無機纖維が、実質的に束ねられていないことを特徴とする請求項 1 ~ 4 記載のゴム補強用纖維。
- 6 前記実質的に束ねられていない有機あるいは無機纖維が、単一フィラメント、
20 10 本以下のフィラメント、又は、10 本以下の隣り合う平行フィラメントからなる纖維集合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム補強用纖維。
- 7 前記 10 本以下の平行フィラメントの離間距離が、フィラメント直径を d とした場合に $(\sqrt{2}-1)d$ 以内であることを特徴とする請求項 6 記載のゴム補強用纖維。
- 25 8 前記纖維集合体が、纖維集合体の表面と裏面にフィルムを配置し、表面に配置したフィルムのコーティング層の最大厚みが $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるような条件下で乾式めっき処理したときに、纖維集合体を透過しためっき粒子により纖維集合体の裏面から 1 mm 以内に配置された前記フィルム上に形成されたコーティング層の最大厚みを 10 \AA 以上にするような乾式めっき粒子透過度を有することを特
30 徴とする請求項 6 又は 7 記載のゴム補強用纖維。

9 前記纖維集合体が、纖維集合体の表面と裏面にフィルムを配置し、表面に配置したフィルムのコーティング層の最大厚みが $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるような条件下で乾式めっき処理したときに、纖維集合体を透過しためっき粒子により纖維集合体の裏面から 1 mm 以内に配置された前記フィルム上に形成されたコーティング層の最小厚みを $10\text{ }\text{\AA}$ 以上にするような乾式めっき粒子透過度を有することを特徴とする請求項6又は7記載のゴム補強用纖維。

10 前記有機纖維が、ポリエステル纖維、ポリアミド纖維、ポリビニルアルコール纖維、アクリル纖維、ポリオレフィン纖維、ポリイミド纖維、ポリフェニレンスルフィド纖維、ポリエーテルエーテルケトン纖維、ポリベンズアゾール纖維、
10 ビスコース纖維、又は溶剤紡糸セルロース纖維であり、前記非金属無機化合物からなる無機纖維が、カーボン纖維、セラミック纖維またはガラス纖維であること
を特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のゴム補強用有機纖維。

11 前記有機纖維が、ポリエチレンテレフタート、又はこれを主成分とするポリエステルモノフィラメントコードからなり、かつ下記(a)～(g)の特性を全て満たすことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のゴム補強用纖維。

- (a) 固有粘度： 0.85 dL/g 以上
- (b) 複屈折： 0.17 以上
- (c) 結晶配向度： 0.88 以上
- 20 (d) 密度： 1.32 g/cm^3 以上
- (e) 繊度： $1000\sim9000\text{ デシテックス}$
- (f) 強度： 5.2 g f/dtex 以上
- (g) 初期弾性率： 42 g f/dtex 以上

12 前記有機纖維が、ポリエステル短纖維、ポリアミド短纖維、ポリビニルアルコール短纖維、アクリル短纖維、ポリオレフィン短纖維、ポリイミド短纖維、
25 ポリフェニレンスルフィド短纖維、ポリエーテルエーテルケトン短纖維、ポリベンズアゾール短纖維、ビスコース短纖維、又は溶剤紡糸セルロース短纖維であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のゴム補強用纖維。

13 実質的に無撚りである有機あるいは無機纖維に、乾式めっき法により、コ
30 バルト、亜鉛、銅、チタン、銀、ニッケル、及び前記金属の化合物からなる群か

ら選ばれる少なくとも一種の金属及び／又は金属化合物を含有するコーティング層を、厚さ $10\text{ \AA} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ に形成することを特徴とするゴム補強用纖維の製造方法。

14 前記コーティング層を形成する前に、プラズマによるクリーニング又はエ

5 ッチング処理により、不純物を除去することを特徴とする請求項 1 3 に記載のゴム補強用纖維の製造方法。

15 前記コーティング層を形成した後に、さらに撚り合わせ加工又は短纖維に加工することを特徴とする請求項 1 3 又は 1 4 に記載のゴム補強用纖維の製造方法。

10 16 単一又は 10 本以下のフィラメントからなる有機あるいは無機纖維を、長さ方向に引張り連続的に走行させながら、乾式めっき処理あるいはプラズマ処理後引き続き乾式めっき処理することにより、連続処理してコーティング層を形成することを特徴とする請求項 1 3 ～ 1 5 のいずれかに記載のゴム補強用纖維の製造方法。

15 17 単一又は 10 本以下のフィラメントからなる複数本の有機あるいは無機纖維を、間隔をおいて配置し、長さ方向に引張り連続的に走行させながら、乾式めっき処理あるいはプラズマ処理後引き続き乾式めっき処理し、複数本数の纖維に同時にかつ連続してコーティング層を形成することを特徴とする請求項 1 3 ～ 1 6 のいずれかに記載のゴム補強用纖維の製造方法。

20 18 隣り合うフィラメントと実質的に無撚である、複数のフィラメントを交絡させた纖維集合体を、乾式めっき処理あるいはプラズマ処理後引き続き乾式めっき処理して厚さが $10\text{ \AA} \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ のコーティング層を形成し、次いで、乾式めっき処理した纖維集合体を短纖維に加工することを特徴とする請求項 1 3 ～ 1 5 のいずれかに記載のゴム補強用纖維の製造方法。

25 19 単一又は複数本数の短纖維フィラメントを、固定あるいは走行する支持体上で、加振することで短纖維フィラメントを運動させながら、乾式めっき処理あるいはプラズマ処理後引き続き乾式めっき処理し、コーティング層を形成することを特徴とする請求項 1 3 又は 1 4 記載のゴム補強用纖維の製造方法。

20 乾式めっきが、真空蒸着又はイオンプレーティングによる物理蒸着である

30 請求項 1 3 ～ 1 9 のいずれかに記載のゴム補強用纖維の製造方法。

21 乾式めつきが、スパッタリングによる物理蒸着である請求項13～19のいずれかに記載のゴム補強用繊維の製造方法。

22 請求項1～12のいずれかに記載のゴム補強用繊維と、ゴム組成物とからなることを特徴とするゴムー繊維複合体。

5 23 請求項22のゴムー繊維複合体を含んでなる加硫可能なゴム物品。

24 空気入りタイヤであることを特徴とする請求項23に記載のゴム物品。

25 カーカスを有し、該カーカスを構成するカーカスプライに前記ゴムー繊維複合体を使用したことを特徴とする請求項24に記載のゴム物品。

26 ビードワイヤーとビードフィラーからなるビード部を有し、該ビードフィラーに前記ゴムー繊維複合体を使用したことを特徴とする請求項24に記載のゴム物品。

10 27 トレッド部と、該トレッド部の両側で連なる一対のサイド部と、該サイド部の内側にそれぞれ形成された一対のビード部とを具え、タイヤの半径方向にカーカスプライコードを配列してなるカーカスプライと該カーカスプライを取り巻き、トレッド部の内側に埋没されたベルト層とで補強された空気入りタイヤにおいて、前記カーカスプライコードが、請求項11に記載のゴム補強用繊維からなることを特徴とする空気入りタイヤ。

28 ビード部に位置するビードワイヤーと多数のコードが並行に配置されたゴム引きコード層とからなり、両端部がビード部で折り返してビード部に係止されたカーカスプライとビードワイヤーの放射方向に配置されたビードフィラーとを有する空気入りタイヤにおいて、前記ビードフィラーが、長さ100mm以下、かつ直徑が0.0001～0.8mmである請求項12に記載の短繊維を含むことを特徴とする空気入りタイヤ。

1/3

図 1

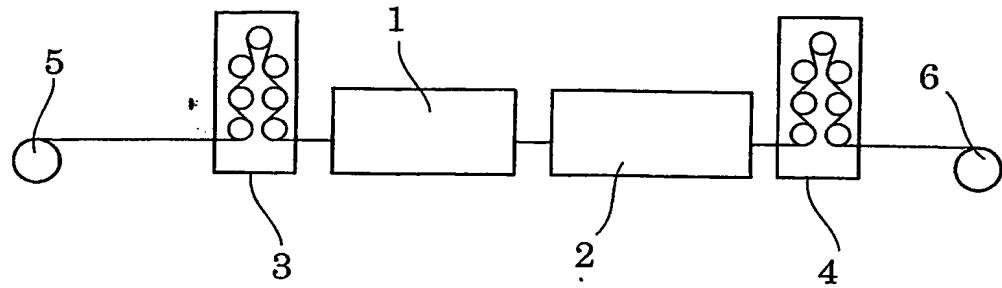


図 2

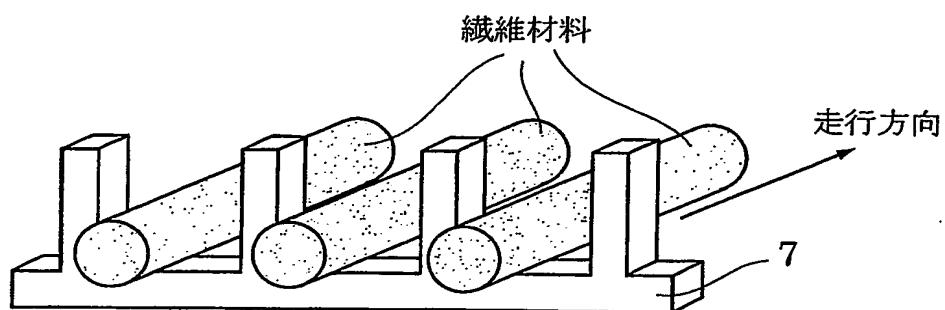
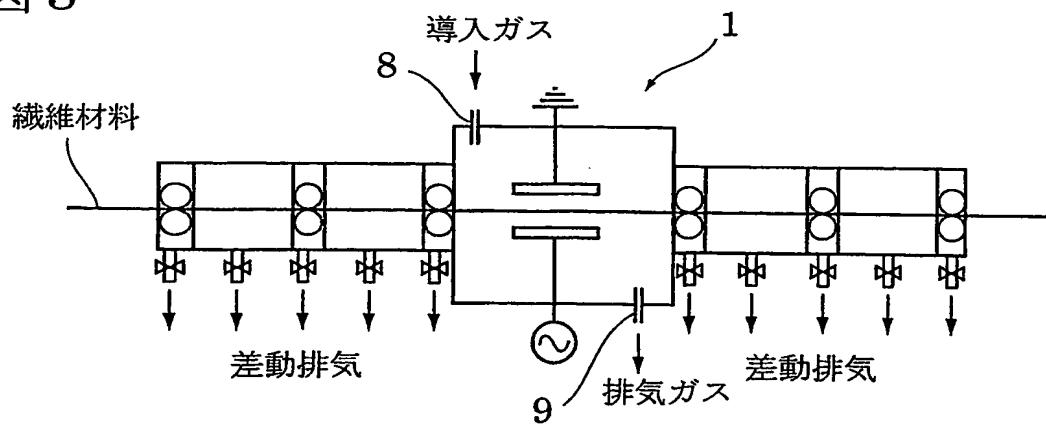


図 3



2/3

図 4

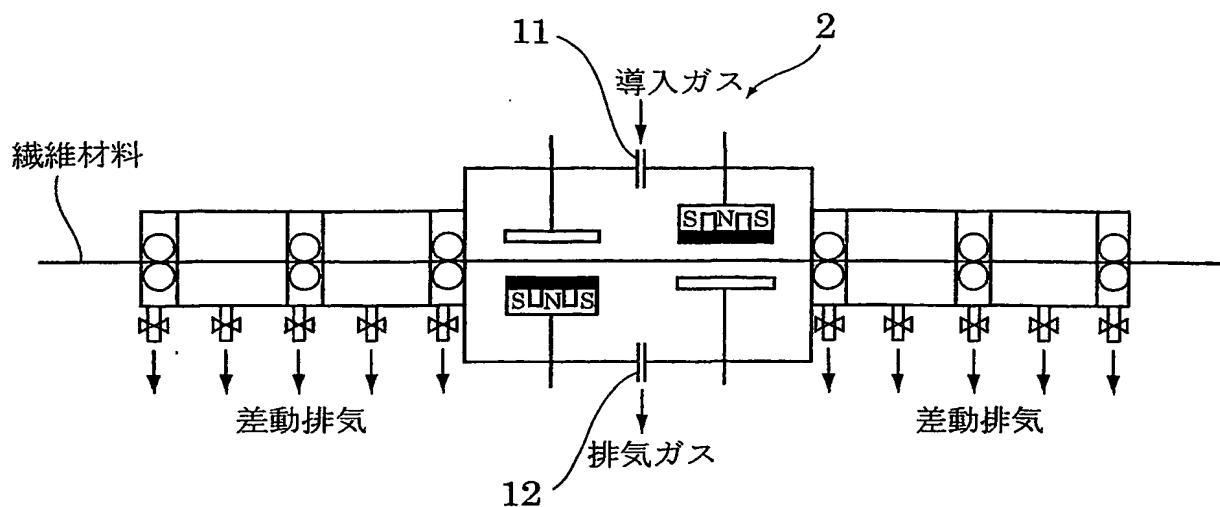


図 5

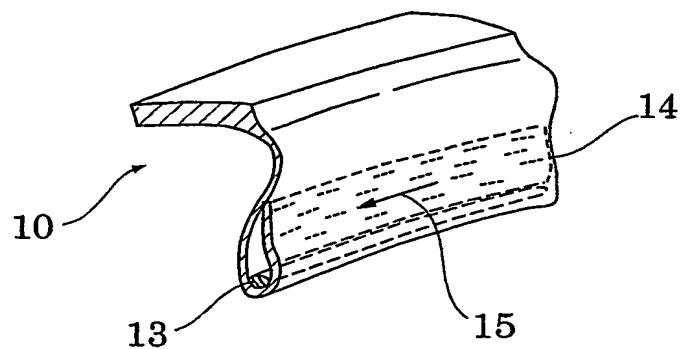


図 6

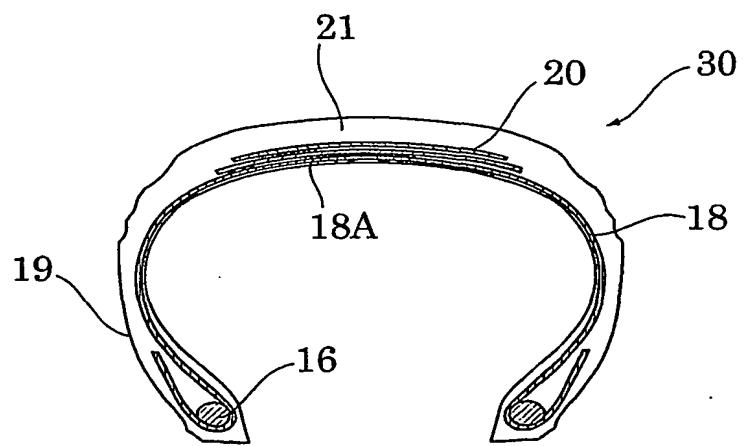
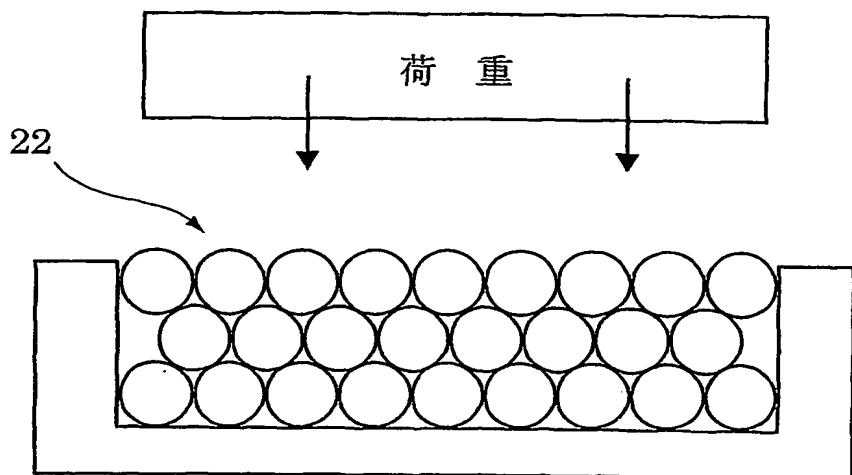


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D06M11/83, 11/49, B60C 9/00, 15/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D06M11/00-84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 59-53780, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 28 March, 1984 (28.03.84), Full text (Family: none)	1-28
Y	JP, 62-149984, A (Toho Rayon Co., Ltd.), 03 July, 1987 (03.07.87), Full text & DE, 3642930, A & US, 3642930, A	1-28
Y	JP, 3-90674, A (Kuraray Co., Ltd.), 16 April, 1991 (16.04.91), Full text (Family: none)	1-28
Y	JP, 62-110968, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 May, 1987 (22.05.87), Full text (Family: none)	1-28
Y	JP, 61-287932, A (Bridgestone Corporation), 18 December, 1986 (18.12.86), Full text (Family: none)	1-28

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2001 (27.06.01)Date of mailing of the international search report
10 July, 2001 (10.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 61-291628, A (Bridgestone Corporation), 22 December, 1986 (22.12.86), Full text (Family: none)	1-28
Y	JP, 62-189117, A (Bridgestone Corporation), 18 August, 1987 (18.08.87), Full text & DE, 3635121, A & US, 4872932, A	1-28
Y	JP, 62-87310, A (Bridgestone Corporation), 21 April, 1987 (21.04.87), Full text & DE, 3635121, A & US, 4872932, A	1-28

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.C1' D06M11/83, 11/49
 B60C 9/00, 15/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.C1' D06M11/00-84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 59-53780, A (住友化学工業株式会社) 28.3月. 1984 (28.03.84), 全文献 (ファミリーなし)	1-28
Y	JP, 62-149984, A (東邦レーヨン) 3.7月. 1987 (03.07.87), 全文献&DE, 3642930, A&US, 3642930, A	1-28
Y	JP, 3-90674, A (株式会社クラレ) 16.4月. 1991 (16.04.91), 全文献 (ファミリーなし)	1-28
Y	JP, 62-110968, A (旭化成工業株式会社) 22.5月. 1987 (22.05.87),	1-28

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 27.06.01	国際調査報告の発送日 10.07.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中島 庸子 4S 8416 印

電話番号 03-3581-1101 内線 3473

C(続き) 引用文献の カテゴリー*	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	全文献(ファミリーなし) JP, 61-287932, A (株式会社ブリヂストン) 18.12月. 1986 (18.12.8 6), 全文献(ファミリーなし)	1-28
Y	JP, 61-291628, A (株式会社ブリヂストン) 22.12月. 1986 (22.12.8 6), 全文献(ファミリーなし)	1-28
Y	JP, 62-189117, A (株式会社ブリヂストン) 18.8月. 1987 (18.08.8 7), 全文献&DE, 3635121, A&US, 4872932, A	1-28
Y	JP, 62-87310, A (株式会社ブリヂストン) 21.4月. 1987 (21.04.8 7), 全文献&DE, 3635121, A&US, 4872932, A	1-28